(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201210984 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100130070 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 08 月 23 日
(51)Int. Cl.： *C04B22/10 (2006.01)* *C04B24/28 (2006.01)*
(30)優先權：2010/08/24 歐洲專利局 10 008 803.8
2010/11/17 美國 61/414,508
(71)申請人：歐亞發展公司 (瑞士) OMYA DEVELOPMENT AG (CH)
瑞士
(72)發明人：史柯夫比 麥可 SKOVBY, MICHAEL (DK) ；古諾 皮斯可 GONNON, PASCAL (FR)
(74)代理人：閻啟泰；林景郁
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：6 共 61 頁

(54)名稱

含有經超塑化劑(預)處理之碳酸鈣基填料之水泥、灰泥、混凝土組成物的方法，所得到的組成物及水泥產品及其應用

PROCESS FOR THE PREPARATION OF CEMENT, MORTARS, CONCRETE COMPOSITIONS CONTAINING A CALCIUM CARBONATE-BASED FILLER (PRE)-TREATED WITH A SUPERPLASTICIZER, COMPOSITIONS AND CEMENT PRODUCTS OBTAINED AND THEIR APPLICATIONS

(57)摘要

本發明係關於一種製造一般已知類型之水泥/灰泥/混凝土(簡稱：「水泥」)組成物或系統(下文簡稱為「水泥」組成物或系統)之方法，其中填料包含「碳酸鈣基填料」或由「碳酸鈣基填料」組成，該方法包含至少一個如下步驟：用有效處理量之至少一種由超塑化劑組成或包含超塑化劑之處理劑處理該(等)填料。本發明之主要目的在於建立一種旨在提供改良之「高效能」流體水泥或灰泥或混凝土系統或組成物之方法，該等系統或組成物具有改良之密實度、改良之流動性，且總而言之，最終系統之特性具有明確改良之「可加工性」及「規律性」。本發明亦關於一種用於「水泥」組成物之填料，其特徵為若該填料由碳酸鈣基填料或其摻合物組成或包含碳酸鈣基填料或其摻合物，則其經「有效量」之至少一種超塑化劑預處理。

圖4B

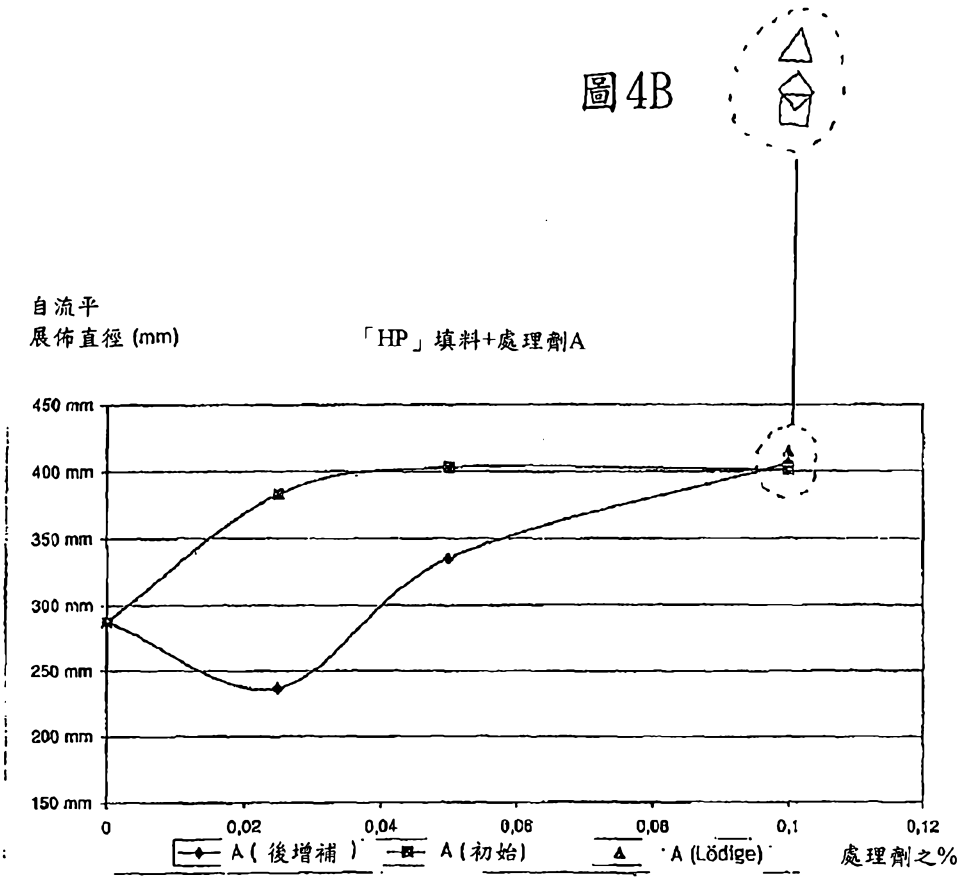

自流平
展佈直徑 (mm)
「HP」填料+處理劑A
450 mm
400 mm
350 mm
300 mm
250 mm
200 mm
150 mm
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
A（後增補）
A（初始）
A (Lödige)
處理劑之%

圖4A

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201210984 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100130070 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 08 月 23 日
(51)Int. Cl.： *C04B22/10 (2006.01)* *C04B24/28 (2006.01)*
(30)優先權：2010/08/24 歐洲專利局 10 008 803.8
2010/11/17 美國 61/414,508
(71)申請人：歐亞發展公司 (瑞士) OMYA DEVELOPMENT AG (CH)
瑞士
(72)發明人：史柯夫比 麥可 SKOVBY, MICHAEL (DK) ；古諾 皮斯可 GONNON, PASCAL (FR)
(74)代理人：閻啟泰；林景郁
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：6 共 61 頁

(54)名稱

含有經超塑化劑(預)處理之碳酸鈣基填料之水泥、灰泥、混凝土組成物的方法，所得到的組成物及水泥產品及其應用

PROCESS FOR THE PREPARATION OF CEMENT, MORTARS, CONCRETE COMPOSITIONS CONTAINING A CALCIUM CARBONATE-BASED FILLER (PRE)-TREATED WITH A SUPERPLASTICIZER, COMPOSITIONS AND CEMENT PRODUCTS OBTAINED AND THEIR APPLICATIONS

(57)摘要

本發明係關於一種製造一般已知類型之水泥/灰泥/混凝土(簡稱：「水泥」)組成物或系統(下文簡稱為「水泥」組成物或系統)之方法，其中填料包含「碳酸鈣基填料」或由「碳酸鈣基填料」組成，該方法包含至少一個如下步驟：用有效處理量之至少一種由超塑化劑組成或包含超塑化劑之處理劑處理該(等)填料。本發明之主要目的在於建立一種旨在提供改良之「高效能」流體水泥或灰泥或混凝土系統或組成物之方法，該等系統或組成物具有改良之密實度、改良之流動性，且總而言之，最終系統之特性具有明確改良之「可加工性」及「規律性」。本發明亦關於一種用於「水泥」組成物之填料，其特徵為若該填料由碳酸鈣基填料或其摻合物組成或包含碳酸鈣基填料或其摻合物，則其經「有效量」之至少一種超塑化劑預處理。

六、發明說明：

【發明之技術領域】

本發明係關於水泥組成物、水泥質組成物、水硬性黏合劑組成物、灰泥組成物、混凝土「組成物」(或下文等效地稱為「系統」)之領域，亦即水泥/水硬性黏合劑、灰泥、混凝土型組成物(或「系統」)之領域，該等組成物含有至少一種碳酸鈣型微粒礦物質作為填料，及其應用，以及相應的水泥、灰泥、混凝土產品或元件，該填料因作為本發明基本部分之方法而根據本發明使效能「升級」至「工業」級或「高效能」(「HP」)級。

本發明係關於一種製造該等水泥、水硬性黏合劑、灰泥、混凝土組成物或「系統」(彼等術語在本申請案及申請專利範圍中欲以等效形式使用)之特定方法，由其得到之組成物、水泥、灰泥及混凝土產品，及其應用。

【先前技術】

據知，水泥系統(或等效地稱為「組成物」)為包含水泥粒子、混合水(或等效地稱為如熟習此項技術者已知，不干擾該系統之混合水性組成物)、填料、各種視情況存在且常用之添加劑(諸如輸氣劑、緩凝劑、促凝劑及其類似物)及如熟習此項技術者熟知之任何常規添加劑的系統。

灰泥系統另外含有惰性骨材，通常為砂。

混凝土系統另外亦含有礫石。

上述內容為普遍知曉且常用之知識。

為簡單起見，且亦由於本發明係關於適於改良或「升級」彼等三個系統中之任一者之特性的添加劑之用途，故術語「水泥系統」(或「組成物」)在下文中將用於涵蓋上述三個主要種類之組成物或「系統」，亦即水泥、水泥質、水硬性黏合劑、灰泥或混凝土組成物或系統中之任一者。熟習此項技術者將能夠鑒於砂及/或礫石之存在或不存在而瞭解系統是否為水泥、灰泥或混凝土組成物。由於砂及礫石為惰性材料，且因此不會顯著干擾本發明，故可能作此簡化。

亦指出，即使在下文中提供關於例如「水泥系統」之資訊，該資訊如作適當變動，亦適用於四種其他種類之系統中之任一者。系統之間的唯一差異在於存在或不存在砂及/或礫石。

在該等組成物中，常常使用流化劑。

在彼領域中，CHRYSO之EP 0 663 892無疑為最相關文獻，其揭示用於不含水凝性或水硬性黏合劑漿料之礦物質懸浮液的流化劑聚合物。

所列舉之應用為紙張塗料、油漆，及合成樹脂或橡膠組成物。

根據該先前技術，已知添加流化劑至礦物質微粒懸浮液中以降低其黏度，且尤其對於紙張應用，此得到高礦物質濃度、較佳可加工性，且此降低乾燥能量。舉例而言，此舉與碳酸鈣懸浮液結合使用。

亦已知，添加該等流化劑至「水泥」(在上文中以寬泛

含義說明）漿料中，此次以降低其水含量為目的，且在凝固後得到具有「較緻密結構」之「水泥」組成物。

所遭遇之問題為：電解質的影響，其降低流化作用且迫使增加流化劑之量（伴隨成本增加），且對於「水泥」，增加了不會負面地改變水泥組成物之凝固特徵（而非其最終特性）的需要。

一些熟知流化劑為超塑化劑或塑化劑。

在彼領域中，CHRYSO之EP 0 663 892為相關的，且FR 2 815 627、FR 2 815 629及WO2008/107790同樣相關，其亦揭示所關注之超塑化劑。

一些已知流化劑對凝固時間影響較小，但仍無法令人滿意，諸如磺化萘及甲醛或三聚氰胺-甲醛與磺化化合物之縮合產物。彼等產物中之一些亦為超塑化劑，但並非較佳。

又，EP 0 099 954係關於由包含至少一個芳環之胺基磺酸與帶有若干胺官能基之氮化化合物及甲醛縮合而製成之流化劑。

據稱，該等流化劑不會過度延遲水泥組成物之凝固，但該等水泥組成物在達到其「活性」時對電解質高度敏感。水泥組成物亦可以低濃度得到，通常以乾重計不超過約40%，因為任何濃度增加轉而會使水泥組成物之黏度增至不可容許之程度。

所要特性之概述列於上述EP之第3頁第15列及以下列中。

亦已知，添加填料至水泥、水硬性黏合劑、水泥質或

混凝土或灰泥組成物或「系統」中。

添加該（等）填料之目的在於填充粒子之間的空隙，降低總成本，及大大改良稱為「稠度」之特性（稠度為所述系統易於或不易流動或「自流平（self-level)」之能力）及稱為「密實度」之特性（密實度為最終組成物中乾物質之百分比（百分比愈高，密實度愈佳））。

在本發明中，該（等）可用填料定義為「碳酸鈣基填料」，亦即，在本申請案及申請專利範圍中，僅含有碳酸鈣（可能具有各種來源，諸如各種天然岩石或各種 PCC)，此意謂不含熟習此項技術者已知之其他不同類型填料，諸如高嶺土、膨潤土等，且該（等）填料較佳（當填料為 GCC 或含有 GCC 時）由碳酸化岩石提供或更一般而言由包含以重量（乾重）計至少 50-65%、較佳超過 80%、甚至更佳超過 90%之 $CaCO_3$ 的礦物質材料提供；彼等填料選自：

-天然碳酸鈣或重質碳酸鈣（GCC)，諸如（但不限於）來自大理石、白堊、方解石或來自其他天然及熟知形式之天然碳酸鈣（其較佳滿足上述%準則）之 GCC；

-PCC，其為沈澱碳酸鈣，且視熟知沈澱/製造方法而定呈各種熟知形式；

-或該等含 $CaCO_3$ 岩石或礦物質材料彼此之混合物以及 GCC 與 PCC 之摻合物或混合物。

GCC/PCC 比率可選自以乾重計 0-100 至 100-0%，較佳以乾重計 30-70 至 70/30%。

「填料」通常具有以下特性：

-純度（亞甲基藍測試）低於 10 g/kg，較佳低於 3-5 g/kg，較佳低於 1-1.5 g，最關注之值為 1.2 g/kg。

-平均直徑或 d_{50} 處於約 1-3 至 30-50 微米之範圍內，如藉由使用 Malvern 2000 PSD 設備/方法所量測。

-布萊因表面（Blaine surface），其為填料之特有特徵，如所熟知，處於 180-2000 m^2/kg、較佳 300 至 800 m^2/kg 之範圍內，如根據 EU 標準（歐洲標準 EN 196-6）所量測。

如所知，「水泥」（以上述寬泛含義）組成物或「系統」主要由以下製成：

水泥（或水泥質組成物或水硬性黏合劑）+ 混合水（或允許凝固，但不干擾系統之混合水性組成物）+ 視情況存在（通常為惰性）之微粒及/或纖維填料 + 惰性聚結物（諸如視情況存在之砂 + 視情況存在之惰性礫石）（加上視情況存在之在本申請案中既未詳細亦未完整提及之熟知添加劑，諸如促凝劑、緩凝劑、輸氣劑等）+ 旨在匹配最終使用者之確切需要的各種「常規」添加劑。

諸如砂、惰性礫石或「總合（all-in）」骨材之骨材為通常使用之已知材料，此處無需加以描述。

如上文所論述，本發明亦等效地關於（為簡單起見，在通用術語「水泥」下）灰泥組成物或「系統」（如上文，包括骨材，如砂，但無礫石）及水泥組成物（如同上文，但無礫石亦無砂）。

「主要」在此處意謂系統可含有一些雜質或本申請案中未提及之痕量添加劑或佐劑，諸如輸氣劑、促進劑、延

遲劑等。

「混合水」在本專利申請案中應意謂普通混合水或主要為水加上常用添加劑之水性混合組成物，其允許「水泥」組成物正常凝固，而不干擾總體組成物之其他特性，或僅經由添加劑而改良一些常用特性。

本發明中之「填料」已在上文明確定義，其為呈任何已知形式（亦即 GCC 及/或 PCC）之填料，其含有：僅 $CaCO_3$ 微粒材料，加上視情況存在之一些其他惰性填料粒子或纖維材料（諸如大麻等），但不含其他類型填料，諸如高嶺土、膨潤土等及其各種摻合物。

在整個申請案及申請專利範圍中，「惰性」應意謂材料對本發明方法及所得到的組成物、產品及應用具有不顯著（或可忽略）之影響或干擾。考慮到所涉及之成分，此將易於為任何熟習此項技術者所瞭解。

迄今，先前技術之「水泥」（以如上文所定義之寬泛含義）系統因此主要由以下製成：

水泥（或水硬性黏合劑或水泥質組成物）＋混合水（或不干擾系統之混合水性組成物）＋視情況存在之骨材（諸如砂＋視情況存在之礫石）＋填料＋「常規」添加劑。

亦已知，水泥/水硬性黏合劑/水泥質組成物、水泥、灰泥及混凝土組成物可基本上分成：

乾性系統（不良品質或「低等」）（在高振動及能量下進行澆鑄）。

塑性系統（中等品質）（中等振動及能量）。

流體系統（高效能或「HP」）（低振動及低能量）。

使用極簡單測試將系統分類，其使用「微型錐漿圈（mini cône à chape）」，稱為「**自流平測試（self-levelling test）**」或「**砂漿流動錐形物測試（screed flow cone test）**」。

該測試為熟知的且根據公認標準 EN 196-1 如下進行；該標準準確定義所使用之混合器或捏合（亦為拌和）裝置、旋轉速度，及適用於重現該測試之各個及每一此類數據。因此，為了清楚或重現性起見，此處無需作出更多說明或定義。

為了簡化，「**水泥**」在整個申請案中將不僅涵蓋水泥材料，而且涵蓋水泥質組成物及水硬性黏合劑（除水泥外）組成物，及其摻合物。如上文所指示，其亦涵蓋相應的灰泥及混凝土。

自流平測試：

水泥或灰泥或混凝土「系統」基本上如下製造：根據常用規範混合上述成分，儘管製程條件為熟知的，但在下文更詳細回顧；接著根據上述標準條件傾倒於底部穿孔之倒置錐形物中（尺寸亦由該標準以及測試之各個及每一有用數據提供）。

因此，水泥或灰泥或混凝土系統流入且流出該錐形物，亦即穿過其底部孔隙，且落至水平板上以形成「漿圈（chape）」（「砂漿（screed）」）。

在此形成「餅狀物（galette）」或「錐形物」，亦稱為「乾性至塑性形式」，其直徑經量測，且目測檢查例如黏著性及

「稠密度（thickness）」之態樣，後一特性反映「緩慢」或「黏性」混合，亦即若「稠密」，則難以處理。

直徑愈大，系統愈易流動。對於如本發明作為目標之既定高稠度，此為主要測試。

考慮到在混凝土系統中欲使用之初始填料之品質，亦即其產地、形態等，所得錐形物之直徑將不同，此指示流動性存在變化。

舉例而言，已知不使用或幾乎不使用混合水且展示該等有價值特性之 GCC 將產生極具流動性且無黏性之水泥或混凝土組成物。此種組成物將完全可用於「工業」（亦即「高效能」或「HP」）混凝土組成物，上文稱為「流體」。

若與此相反，稱為 GCC 填料之填料吸收或使用大量水，或含有一些雜質等，則所得組成物將具有較小流動性且變得稍黏。尤其將迫使最終使用者添加補償佐劑（伴有相關額外成本及作為整體之組成物的相關二次效應風險）及/或添加額外水（由此對稠度不利且誘發相關風險）。彼等組成物將用於中等品質組成物，上文稱為「塑性」。

另一方面，使用稱為不良品質 GCC 之填料將導致組成物以黏性顆粒形式離開混合器。彼等組成物將僅用於乾性混凝土組成物，此並非本發明之一部分。

測試將足以使熟習此項技術者對起始 GCC 及/或 PCC 進行評級。

當使用 PCC 或 GCC/PCC 摻合物時，上述內容如作適當變動，即為有效的。

為向熟習此項技術者提供關於「低等」、「中等」或「HP」填料之含義的有用指導或資訊，吾人附上表A，其中已測試各種來源及形態（如由熟習此項技術者進行特性化所指示）之十種填料A至K的各種特性及品質或缺點，在各列上添加「低等」、「中等」或「HP」之分類。

「低等」、「中等」、「HP」填料及其態樣之特性化									
處理劑代碼	地質名稱(年代)	類型	d50	布萊因	藍色 (亞甲基藍測試)	(3 g)	(4 g)	評估	視覺評估
A	白堊相(90 Mi)	白堊	1.0	>1400	2.0	塑性態樣	220	低等	緩慢,極稠密
B	白堊相(90 Mi)	白堊	2.2	1120	2.7	280	340	中等	稠密
C	亞龍相 (urgonian facies)(115 Mi)	方解石	3.1	1171	0.3	200	290	低等	緩慢,稠密
D	生物碎屑相 (bioclastic facies)(160 Mi)	方解石	6.0	720	1.0	塑性態樣	338	中等	塑性
E	亞龍相(115 Mi)	方解石	6.5	395	0.3	460	475	HP	流體
G	上侏羅紀 (upper jurassic)(130 Mi)	大理石	17.0	363	0.3	乾性態樣	365	中等	較慢,濃稠
H	上侏羅紀(120 Mi)	大理石	13.4	385	0.3	337	413	低等	緩慢,黏性
I	H + 5% B	×	×	×	×	190	390	中等	緩慢,黏性
J	H+ 15% B	×	×	×	×	427	436	HP	流體
K	H + 20% B	×	×	×	×	340	410	中等	流體,稠密

表 A

吾人使用3g或者4g由CHRYSO公司商品化之超塑化劑Premia 196，且該超塑化劑為以水泥乾重計濃度為25.3重量%(遵循標準EN 480-8量測之乾提取物)之市售產品。

在該表A中，「+ 15% B」顯然意謂添加15%產品B以形成摻合物或混合物，%係以乾重/乾混合重量計。

同等地，「3 g」一欄及「4 g」一欄意謂以單獨水泥組分之乾重計，已添加3g或者4g該超塑化劑。

「Mi」意謂「百萬年」(岩石之年代)。

「藍色」意謂「亞甲基藍測試」(純度測試)。

本申請案之此前言明確指出需要改良之水泥或灰泥或混凝土系統或組成物，其具有改良之**密實度**(乾物質之%，最高可能)、改良之**流動性**(在上述測試中，其形成具有大直徑之無黏性「餅狀物」或「錐形物」，直徑愈大，流動性愈佳)，且總而言之，尤其在最終使用者層面上最終產品特性具有明確改良之「**可加工性**」(可加工性為所製造、加工、處理及使用之水泥或混凝土組成物形成高效能或「工業」混凝土之能力)及更佳「**規律性**」。

顯然，彼等所要特性中之一些為對立的，且舉例而言，吾人應預期高%乾物質在流動性測試中表現較差。

欲解決之技術問題

本發明之主要目的在於建立一種旨在提供改良之「高效能」流體水泥或灰泥或混凝土系統或組成物之方法，該等系統或組成物具有改良之密實度(乾物質之百分比，最高可能)、改良之流動性(在上述測試中，其形成具有大直

徑之無黏性「餅狀物」或「錐形物」，直徑愈大，流動性愈佳），且總而言之，具有明確改良之「可加工性」（可加工性為所製造、加工、處理及使用之水泥或混凝土組成物形成高效能或「工業」水泥、灰泥或混凝土組成物或系統之能力）。

在先前技術中不存在，而工業中強烈需要之另一特性為最終系統之特性的「規律性」。

根據本發明已驚訝地發現，藉由以如下文所揭示之特定方式，僅用少量處理劑處理填料可達成彼組目的，且伴有極引人注目之技術效果。

【發明簡要】

本發明首先係關於一種製造含有填料之如上文所定義之一般已知類型的上文所定義之水泥/灰泥/混凝土組成物或系統（下文簡稱為「水泥」組成物或系統）之方法，其中該（等）填料包含如上文所定義之「碳酸鈣基填料」或由「碳酸鈣基填料」組成，其特徵為該方法包含至少一個如下步驟：用有效處理量之至少一種由超塑化劑組成或包含超塑化劑之處理劑處理該（等）碳酸鈣基填料。

咸信，處理在於僅處理填料之碳酸鈣部分，且例如不處理在此方法中視為惰性之其他微粒或纖維填料（若存在）。

此較佳選項或最佳模式將稱為「預處理」或等效地（在表 1-6 中，其對應於在小型實驗室混合器中對填料進行預處

理之實驗室實驗）稱為「初始」模式。

注意，上述表格中提及之「Lödige」測試亦為本發明之預處理測試，但其在工業及熟知之捏合或混合裝置（稱為Lödige設備）中進行。

「包含……或由……組成」意謂填料可由視情況與非干擾性填料混合之碳酸鈣組成，且處理劑可為：僅超塑化劑或超塑化劑與非干擾性塑化劑（如下文所定義）及/或常規惰性添加劑之摻合物。

「有效處理量」或「填料粒子或細粒之有效表面覆蓋率」或「有效處理」在本申請案中意謂至少50%、較佳至少60%、或更佳至少80%或90%、或甚至更佳接近100%之填料粒子表面已與超塑化劑發生物理化學相互作用。此物理化學相互作用至申請日為止尚未完全瞭解，僅作用及結果得到充分確認且與處理超塑化劑相關聯，但在不受任何理論約束下，本申請者認為該相互作用或「處理」為涉及離子、物理、機械及/或化學處理且經由該（等）相互作用而進行之表面處理或「表面覆蓋」處理。因此，此有效處理量必須足夠大以處理該等%之粒子表面，如下文更詳細說明及論述。

「表面覆蓋」意謂在不受理論約束下，本申請者假定超塑化劑參與與填料表面之離子電荷的電荷電位相互作用，此促進超塑化劑固定至表面上及/或接近表面周圍且由此因該處理而減小不具有細粒表面飽和之粒子的「可及」表面。

此對應於粒子或細粒之「解除阻塞（UNblocking）」，其

首先「觸發」、繼而促進粒子關於彼此自由移動。

此處理並非流化過程：其為「觸發動作」，從而引起解除阻塞過程或突然移除粒子間干擾/摩擦，否則無法達成其餘特性且尤其無法達成所需流動性。

咸信，此所謂的「觸發」「解除阻塞」功能為極關鍵參數之一，從而可瞭解適當「處理」或「表面覆蓋」。

「包含」在本申請案中意謂出於節約成本之目的，處理劑可僅由超塑化劑（一或多種混合在一起，較佳為一種）製成或由展示相互非干擾性（亦即，不會使上述「處理」顯著降級）量或比例之已知塑化劑的超塑化劑摻合物製成，如下文更詳細說明。

1.根據本發明之最佳模式，如迄今所定義，該（等）填料在引入捏合或混合裝置之前進行有效處理（「預處理」，在表 1-6 中亦稱為「初始」），諸如在外部混合實驗室設備中；在工業規模上，此種預處理可在工業裝置，諸如 Lödige 混合器或此項技術中已知之任何其他工業捏合或混合設備中進行。

2.根據一個次佳具體實例，該（等）填料在已引入捏合或混合裝置之後進行處理（「內部處理」）。在此種狀況下，該（等）填料在已引入捏合或混合裝置之後進行有效處理（「內部處理」），其中填料及有效處理量之處理劑係同時或以使填料及有效量之處理劑各別地、但在極接近之位置及時間引入之方式引入捏合或混合裝置中。

3.根據另一具體實例，該（等）填料在引入捏合或混合

裝置之前部分地進行有效處理（「部分預處理」）（諸如在熟知 Lödige 設備中）且在以預處理狀態引入該混合或嗮合裝置之後部分地進行有效處理，總共兩個部分處理就如上文所定義之處理、表面覆蓋等而言為「有效的」（「混合處理」），其中第二部分或量之處理劑與預處理填料係同時或以使預處理填料及第二部分之處理劑各別地、但在極接近之位置及時間引入之方式引入捏合或混合裝置中。

當填料欲至少部分在捏合或混合裝置內部進行處理（「混合處理」）時，熟習此項技術者應瞭解，相應量或比例之處理超塑化劑須直接添加至該捏合或混合裝置中或在即將引入捏合或混合裝置之前與所述填料混合，在後一種狀況下，舉例而言，在稱重裝置（「天平」）上混合，該稱重裝置係在粉末狀產物即將引入捏合或混合裝置之前提供。「即將……之前」將容易理解為填料與處理劑無法或並無時間混合在一起之地點及時間，此混合將誘導處理開始。一較好實例為如下平衡：將兩種粉末置放於一起，接著在無先前捏合或混合下幾乎立即引入捏合或混合裝置中。

更佳的是，引入該比例之處理劑的點及時間儘可能地接近於引入經部分處理之填料的點及時間，從而不會在已存在於混合或捏合裝置中之現有產物（諸如砂、礫石、混合水、視情況存在之常規添加劑）中稀釋，使得處理劑可完全為填料所用。

此對於「內部處理」之選項亦為正確的。

在兩種選項中，實際上，若填料在過度遠離處理劑之

位置及時間的位置及時間添加，則無論引入次序如何，皆可能轉變成將會過晚之處理：此將實際上使得處理劑可能在引入填料之前被其他成分「消耗」，或在首先引入填料之狀況下，導致晚處理，其為表 1-6 中之「後增補（post-ajout）」模式（在已引入填料之後的某一時間「後添加」處理劑；如自表 1-6 及圖 1-6 所見，結果遠遠差於本發明之預處理、混合處理或內部處理的結果）。

須避免任何後增補。

本發明亦涵蓋一種工業選項，其特徵為將至少一部分有效量之處理超塑化劑或該有效量之全部與填料在通向捏合或混合裝置之稱重裝置（「天平」）上混合。此可視為同時添加或「接近同時」添加。

亦可能預期一種本發明方法，在該方法中，對一部分填料進行有效「預處理」且在捏合或混合「內部」對第二部分填料進行有效處理。

一些上述選項顯然較複雜及/或需要額外設備或對現有設備進行改動。因此，該等選項較次，而預處理或初始模式最佳。

迄今，避免彼等缺點之「最佳模式」顯然為製造經預處理之填料，接著將其交付最終使用者且將其按原樣引入捏合或混合裝置中，最佳如此行業中所常見，在已引入混合水及砂及礫石（若存在）且將其成功拌和之後引入（差異在於，在本發明中填料經處理，而在先前技術中未經處理）。

本發明亦涵蓋以下：

-經預處理之「碳酸鈣基填料」作為新穎工業產品，

-如此交付最終使用者，視情況在進行任何處理以便於運輸之後。

據知，在實驗室試驗中且歸因於所涉及之小體積或裝載量，有時首先歸因於實驗室混合裝置底部之一些少量「流化劑」：彼等流化劑中之一些可為超塑化劑，許多並非超塑化劑。然而，即使當存在一些少量超塑化劑-「流化劑」時，如在本發明中，亦即根據上文所提供之定義，其亦無法「有效地」「處理」填料。該等超塑化劑僅僅充當流化劑，故其主要與裝載物之其他重要組分（諸如砂、礫石、混合水等）相互作用，該等組分拌和在一起，單獨維持特定時段，以便於粒子或骨材在懸浮液中流化；在此操作中，該等流化劑由恰恰需要被流化之該等骨材粒子「固定」或「消耗」。若該等流化劑未被「固定」或「消耗」，則將不存在流化。因此，該等流化劑則不再可為填料所用；即使吾人絕對完全地再次假設一些（嚴格而言，極少量）此種流化劑有相當一部分及極少量可用，則其可僅極低程度地干擾填料，亦即在任何狀況下絕對不會具有由超塑化劑產生之「有效」處理作用或「表面覆蓋」作用或「解除阻塞」作用，該等超塑化劑在本發明中於某一時刻及時間有意添加以達到「有效處理」點。簡言之，遠遠無法達到解除阻塞所必需之「臨限」或「觸發」，且在無「觸發」下，根本無法「解除阻塞」。

先前技術未曾報導可能與流化劑（另外，許多流化劑僅為塑化劑，而非超塑化劑）相關之任何改良或升級；毫無疑問，尤其在R&D實驗室中，若已注意到此種升級，則將會對其進行報導。由於從未發生「解除阻塞」之觸發作用，則此升級較簡單。

在工業規模上，吾人最普遍地不使用流化劑，或在一些例外狀況下，使用少量流化劑，且為使混合物「流化」：又「使用」流化劑使砂、礫石等流化，且流化劑不可為填料所用，且因此決不會「觸發」系統「解除阻塞」（本發明之基本部分）。

如上文所指示，該（等）填料由碳酸鈣或其摻合物製成，亦即主要為GCC或PCC或GCC摻合物或PCC摻合物或GCC與PCC之摻合物。

本發明亦關於該等「**水泥組成物**」（以上文所定義之寬泛含義）及其**用途**，以及由該等組成物得到的「**水泥元件或產品**」及其於「水泥」行業中之**用途**。

「**水泥元件或產品**」在整個申請案中意謂由該等組成物製成的各個及任何建築或構造塊件（或熟習此項技術者已知的達成任何其他工業目的的任何塊件或產品，包括使用「水泥」組成物進行離岸下水泥(cementing)或油井下水泥）。

下文將詳述此內容。

【發明詳細描述】

在一詳細且最佳（當今「最佳模式」）之具體實例中，

該製造該等「水泥」組成物或系統之方法的特徵為（在所謂的「**預處理**」或（亦即在表 1-6 中）等效地稱為「**初始**」模式中）：

a）提供如上文定義為「碳酸鈣基填料」且下文稱為「填料」的乾碳酸鈣填料粉末；

b）將該（等）填料與有效處理量之至少一種超塑化劑混合，由此產生「經預處理之填料」；

c）將該（等）經預處理之填料引入已含有混合水或混合水組成物之捏合或混合裝置中，該組成物可能含有常規或「非干擾性」添加劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

d）視情況在步驟 c）之前或之後、較佳在之前添加諸如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之其他「非干擾性」常規添加劑或佐劑；

e）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

f）回收該「水泥」組成物。

「非干擾性」意謂不干擾或不顯著干擾該所述處理或本發明方法。

「有效時段」意謂產生均質混合物或摻合物之總時段，約為 2-15 分鐘，對於「標準」混合物或摻合物，較佳為 30-60 秒。下文將詳述此內容。

最終使用者應用之一實施例如下：若最終使用者以最終水泥組成物之中等或「標準」特性作為目標，例如在固定安裝設施等中進行最終混合，則其將使用就常規添加

劑、超塑化劑、填料等而言相對簡單且並不特別複雜或敏感的組成物；因此，最終使用者須混合相對短的時間，諸如上述 35-65 秒。

若與此相反，最終使用者以高級別或極 HP 特性作為目標，則其將使用相對更複雜之組成物及更敏感之組分，例如更敏感之填料或超塑化劑，或旨在達成特定特性的敏感常規添加劑等，且通常其將使用較少或極少混合水：因此，將需要混合更長時間，諸如上述 1-3 分鐘至 10-15 分鐘。

顯然，「工業」組成物或系統意謂「HP」品質（參見上述「自流平測試」部分）或「流體」（亦參見上文），且相比之下，「標準」最終組成物意謂「非 HP」品質，亦即，參見上文，「乾性」或更可能為「塑性」。

在兩種狀況下，亦即「工業」組成物或「標準」組成物，且如本申請案中所說明，共同目的在於達成均質組成物，亦如本申請案中特別說明，參見下文「主要基本準則……最終產品必須為均質的」。

上述工作原理為熟習此項技術者所熟知且僅為達成完整性。上述涵義及實施例僅提供指導，熟習此項技術者將能夠容易地使用該指導來滿足基本「主要準則」。

吾人將瞭解，不可能提供關於任何類型之最終組成物或成分的實施例或資料，此係因為相互作用為複雜的，動力學等亦如此，但熟習此項技術者知曉彼等參數。

根據一種次佳模式，該製造該等「水泥」組成物或系統之方法的特徵為如下「混合處理」模式：

a）提供如上文所定義之乾碳酸鈣填料粉末；

b）將該（等）填料與一部分有效處理量之至少一種超塑化劑混合，由此產生經部分預處理之填料；

c）將該（等）經部分預處理之填料引入已含有混合水或混合水組成物之捏合或混合裝置中，該組成物可能含有常規添加劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

d）在步驟c）之前或期間、較佳在步驟c）期間，將剩餘的該有效處理量或比例之超塑化劑引入該捏合或混合裝置中；

e）視情況在步驟c）及d）之前或之後、較佳在之前添加諸如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之不干擾該處理之其他常規添加劑；

f）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

g）回收該「水泥」組成物。

根據另一具體實例，該製造該等「水泥」組成物或系統之方法的特徵為如下「內部處理」模式：

a）提供如上文所定義之乾碳酸鈣基填料粉末；

b）將該（等）未經處理之填料引入已含有有效處理量之至少一種超塑化劑（或在剛剛引入該（等）未經處理之填料之後接收超塑化劑）、混合水或混合水組成物的捏合或混合裝置中，該組成物可能含有常規添加劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

c）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

d）視情況在步驟 c）之前或之後、較佳在之前添加諸

如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之不干擾該處理之其他常規添加劑或佐劑；

e）回收該「水泥」組成物。

「剛剛……之後」意謂處理劑可在未經處理之填料之前或之後引入，但在第二種狀況下，其必須在填料之後快速引入，亦即，在數秒至 10 秒內或 10 秒左右，以使填料保持完全可為處理劑所用，而不會因與砂、礫石等捏合或混合而引起任何擾亂。

通常最佳的是，在進行其他步驟前，首先將諸如砂及礫石之骨材引入捏合或混合裝置中，且將其視情況與少量水及/或流化劑（參見上文）混合，。

作為處理劑，使用至少一種超塑化劑（且可能使用至少一種超塑化劑與可能存在之一些惰性量之塑化劑）。

根據處理劑之上述定義，填料所謂的處理劑由超塑化劑組成/或包含超塑化劑，或包含至少一種超塑化劑（及視情況存在之至少一種塑化劑以降低總成本），且較佳由至少一種超塑化劑及視情況存在之至少一種有效降低成本量之塑化劑組成，且最佳由一種超塑化劑及視情況存在之一種有效降低成本量之塑化劑組成。

超塑化劑為熟知試劑，且最佳選自以下產品或家族及其摻合物：

聚羧酸酯、聚羧酸酯醚，或由磺化萘縮合物或磺化三聚氰胺甲醛製造之非較佳產品。熟習此項技術者瞭解此等產品，其另外揭示於如上文所述之先前技術中。

在本發明中，最佳模式處理劑（產品 A 及產品 B）似乎屬於聚羧酸酯醚配方之超塑化劑家族。

應注意，表 A 中之產品代碼 A 至 K 為待特性化之填料，而非與上述較佳處理劑 A 及 B（超塑化劑）產生混淆。

「有效時段」在此處意謂：如熟習此項技術者所知，對於標準組成物，為約 35-65 秒之時段；及對於更「工業」、亦即更複雜及/或更敏感之組成物，為 1-3 分鐘至 10-15 分鐘。

對於「標準」組成物，一實施例可為對於礫石及砂之捏合時間為 10-15-20 秒（乾式捏合或混合較佳），對於水硬性黏合劑及未經處理填料之捏合或混合則為 10 秒，對於與處理劑及混合水之捏合或混合（此為所謂的「內部處理模式」）則為 10-15 秒，對於與最終「常規添加劑」之最終捏合或混合則為 5-15 秒。

該「混合時段」之主要及基本準則為最終產品必須為均質的，且處理劑不會被吸收或吸附於砂或礫石上，或可能發生之程度極小。

塑化劑（當與超塑化劑一起存在時）之「有效量」在本申請案中意謂塑化劑能夠降低處理成本，而不會負面地干擾系統及亦即填料特性（亦即在表面活性及反應性方面）之量或比例；上述準則適用於「惰性添加劑」。

「包含」在此處意謂該等處理劑基本上或完全由所定義之超塑化劑組成，且可含有所說明之降低成本有效量之至少一種塑化劑，且亦可含有適用於預期最終應用之惰性添

加劑，諸如熟習此項技術者絕對已知之消泡劑、延遲劑、促進劑等。

具有惰性性質之常用添加劑可在熟習此項技術者已知之注入點處添加，如早先所述。

混合或捏合裝置可依分批模式、半連續模式或連續模式操作，該等改適處於一般技術者易達成之範圍內。

實際上，已驚訝地發現，先前僅用作「流化劑」之該（等）超塑化劑能夠使填料自中等等級且有時自低等等級升級至 HP 等級。

用於填料預處理及處理之超塑化劑的劑量

在最終使用者位置處，以乾重/乾重計，超塑化劑之劑量在 0.3 至 3 kg/100 kg 水泥、較佳 0.8 至 1.2 kg/100 kg 水泥之範圍內。

在實驗室條件下，上述比例在 0.05 重量%至 0.1 重量%碳酸鹽（乾重）之範圍內，亦即，以乾重/乾重計，0.1 至 0.3 kg/100 kg 水泥。

在實驗室條件下，為建立表 A，吾人使用以乾重/乾重計 0.8 至 1.1 kg/100 kg 水泥。

在最終使用者位置處，以乾重計，超塑化劑/塑化劑之比率可為 100/0 至 95/5-90/10，較佳不低於 85/15。

本發明亦關於該等水泥（以上文所提供之寬泛含義為水泥、水泥質組成物、灰泥、混凝土）組成物（或系統）：

-本身，因為該等組成物因其物理結構及其特性而可與先前技術之類似組成物相區分，

-或如由上述本發明方法製造；

及關於彼等水泥系統或組成物用於製造混凝土元件之用途，

及最終關於水泥元件，

-本身，因為其出於與組成物相同之原因而可加以區分，

-及如藉由使用該等組成物製造；

以及關於

-如由本發明之預處理方法預處理的碳酸鈣基填料。

另一目的顯然在於滿足客戶需求，亦即，在具成本效益之劑量下，「餅狀物」或「錐形物」之直徑大於 250 mm，最佳為 300 mm，或甚至更佳大於 300 mm。

視填料來源而定，一些含填料組成物滿足彼需求。此可容易且快速地由熟習此項技術者藉由進行錐-板測試而瞭解。

因此，此測試可區分填料且鑒於最終使用者所需之最終特性來選擇表現最佳之填料及甚至表現最佳之超塑化劑。

許多組成物不滿足彼需求，某些遠遠不滿足。

通常（先前技術之方法），對未經處理之填料進行測試。

在本申請案中，超塑化劑在特定的本發明方法中用作填料之處理劑。

因此，本發明之另一目的在於使中等或低等品質之含填料水泥/灰泥/混凝土（簡稱「水泥」）組成物或系統升級至 HP（或高效能）組成物，此係藉由向混合/捏合裝置中引

入該（等）超塑化劑及視情況存在之（參見上文）至少一種降低成本有效量之塑化劑以改良填料特性且因此改良總體組成物之特性而達成。

塑化劑較佳選自上文所列者。

彼等家族為熟習此項技術者極為熟知。本發明者之成就既非發現彼等家族，亦非其在先前技術之普通意義上作為超塑化劑之用途，而在於發現吾人可藉由用該等物質處理碳酸鈣基填料來廣泛升級水泥填料（且因此升級水泥組成物）。

已注意到，某些組成物在錐形物直徑（「自流平測試」）、黏著性等方面太差以致於無法升級；此展示了本發明任務之困難性。

一些組成物僅可藉由添加大比例之根據本發明使用之超塑化劑而升級，且甚至在該等狀況下，可匹配直徑需求，但「餅狀物」或「錐形物」在稠度方面仍保持較黏且稠密，此意謂如下結果：儘管「餅狀物」直徑恰當，但組成物仍無法視為升級至 HP 混凝土組成物。

必需記住，對於可接受作為 HP 組成物或自低等或中等品質升級至 HP 品質之混凝土組成物或系統，須同時滿足兩個特徵：

-「餅狀物」或錐形物之直徑必須大於約 250 mm，或較佳大於 300 mm，或甚至更佳大於 350 mm，且

-「餅狀物」或錐形物在稠度方面必須不黏或不稠密。

此為本發明欲克服之極艱難挑戰的另一量度，且為本

發明達到當前技術狀況之極高科技輸入的另一量度。

如自附表A可見，「不良」填料由於其從未滿足兩個特徵而無法升級。

此對於一些「中等」填料，諸如產品D、B、G、I及K而言亦為實情，該等填料在例如4g劑量下可展示良好流動性，但具有較差態樣或處理特性。

藉助於表A及上文與下文之說明，熟習此項技術者將能夠區分可由本發明升級之填料與無法升級之填料（按照表A之測試，視為「低等」）。

為達成此等目的，熟習此項技術者首先記住某種水/水泥比率與組成物之可加工性直接相關聯，且亦必須發展最終產品之高效能品質，諸如高效能或「工業」級凝固特性、乾燥特性、機械強度（亦即抗壓強度）等。

如上文所指出，本發明首先依賴於由一或多種超塑化劑（視情況與一或多種塑化劑混合）對$CaCO_3$基填料進行表面處理。塑化劑之量將易於由熟習此項技術者以不干擾總體處理之具成本效益之有效量計算，參見上文。

兩種超塑化劑產品提供最佳結果。其為如上文所提及至申請日為止的「最佳模式」（聚羧酸酯醚家族之產品A及B）。

極令人驚訝地注意到，當使用本發明時，$CaCO_3$填料之超塑化劑處理劑的比例低至0.03%或0.05%至0.1%即足夠。完全令人驚訝地注意到，該等極少量之處理劑即使對於中等至不良填料而言亦能夠升級至HP品質。

許多該等塑化劑、超塑化劑或流化劑為已知的，諸如CHRYSO專利EP 0 663 892中所述。

已成功測試其他產品，作為可在本發明方法中用於進行碳酸鹽填料之表面處理的超塑化劑，諸如上文引用之EP專利中所述之CHRYSO™產品，諸如PREMIA 196™，或來自Mappei™之NRG 100。

可在熟習此項技術者已知之地點，例如與水一起或在添加超塑化劑之後，常規地添加一些常用添加劑，諸如輸氣劑、緩凝劑或促凝劑等。

關於水泥及填料「粉末」，可首先添加水泥，接著添加填料，或顛倒次序，或其可以預混物形式一起引入。

然而，較佳以預混物形式一起引入水泥及填料，以較佳確保兩種粉末將與水均勻混合且經水濕潤。

以上為分批模式。

吾人亦可考慮連續模式，諸如以上述次序之一進行添加，例如在配備有無限螺旋（endless screw）之捏合或混合裝置中（在沿著設備長度之多個點處添加），可能在某個（一些）點處添加預混物；或作為另一實施例，在一系列連續捏合或混合裝置中，亦可能在一個裝置中添加預混物。熟習此項技術者將顯而易知，若僅有必需之空間及投資，則尤其後一選項（若干捏合或混合裝置）具有眾多缺點。

分批模式較佳且將在下文提及。

鑒於最終使用者實施之可用設備且藉助於本申請案所附之以下表格及圖式，常規測試可幫助熟習此項技術者作

出最適當選擇。

表 1、表 2 及表 3 與圖 1、圖 2、圖 3：

在表 1、表 2 及表 3 與圖 1、圖 2 及圖 3 中，已使用「中等」填料，其在「錐形物測試」中在不使用處理劑（左欄）下得到 170 mm 之直徑；及產生「餅狀物」，其態樣在自流平過程之後在同等指示之處理劑劑量下指示（劑量以乾處理劑重量/乾 $CaCO_3$ 重量%表示）。如上文所論述，170 mm 遠遠不足。

表 1 及圖 1 對應於在諸如相應表格中所表示之劑量下用上文所述之超塑化劑 A 進行的表面處理。

表 2 及圖 2 對應於在諸如相應表格中所表示之劑量下用上文所述之超塑化劑 B 進行的表面處理。

表 3 及圖 3 對應於在諸如相應表格中所表示之劑量下由產品 NRG 100 進行的表面處理。

	「中等」填料								
測試N°	2312/B	2312/B1	2312/B2	2312/B3	2312/B10	2312/B11	2248/1	2312/B12	2312/B21
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	初始	Lödige 3 分鐘
處理劑	無	A	A	A	A	A	A	A	A
處理劑劑量 - 劑量單位 =乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.5%	0.025%	0.05%	0.1%	0.5%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	170 mm	238 mm	306 mm	477 mm	280 mm	308 mm	442 mm	451 mm	435 mm
結果	D1	C1	B1	A1	C1	B1	A1	A1	A1
視覺態樣	塑性態樣，但不展佈	均質態樣	塑性態樣	液體//快速展佈	均質態樣	塑性態樣	流體	流體	流體

表 1

	「中等」填料								
測試N°	2312/B	2312/B4	2312/B5	2312/B6	2312/B13	2312/B14	2312/B15	2312/B16	2312/B22
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	初始	Lödige 5 分鐘
處理劑	無	B	B	B	B	B	B	B	B
處理劑劑量 - 劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.5%	0.025%	0.05%	0.1%	0.5%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	170 mm	335 mm	395 mm	457 mm	382 mm	390 mm	425 mm	441 mm	437 mm
結果	D1	B1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
視覺態樣	塑性態樣，但不展佈	塑性態樣	流體	液體//快速展佈	流體	流體	流體	流體	流體

表 2

	「中等」填料								
測試N°	2312/B	2312/B7	2312/B8	2312/B9	2312/B17	2312/B18	2312/B19	2312/B20	2312/B23
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	初始	Lödige 5 分鐘
處理劑	無	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100
處理劑劑量 - 劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.5%	0.025%	0.05%	0.1%	0.5%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	170 mm	220 mm	383 mm	465 mm	328 mm	413 mm	432 mm	451 mm	435 mm
結果	D1	C1	A1	A1	B1	A1	A1	A1	A1
視覺態樣	塑性態樣，但不展佈	均質態樣	流體	液體//快速展佈	塑性態樣	流體	流體	流體	流體

表 3

在圖 1 至圖 3 之三個曲線中，對應於在所有其他成分之後添加超塑化劑的曲線（比較性非較佳模式）以「菱形」標記（表格中之「後增補模式」），而本發明之「預處理模式」或「初始」（預處理之實驗室型式）曲線以「正方形」標記（表格中之「初始模式」）。

表格中之「三角形」為對應於在將填料引入捏合或混合裝置之前，在 3 分鐘或 5 分鐘期間於外部混合裝置（如例如 LODIGUE）中對填料進行 100%預處理的孤立點（表格中之右欄，對於在僅 0.1%劑量下在錐形物測試中之「餅狀物」為 435 mm、437 mm 及 435 mm）。

該「三角形」有時難以在圖 1-6 上注意到，因為其與正方形及/或菱形重疊。圖 1 至圖 6 已分成圖 1a 至圖 6a（曲線）及圖 1b 至圖 6b（比例放大之示意圖，其展示重疊標記之近似位置）。

預期，為處理較粗糙填料，佐劑之量必須高得多或顯著較高。令人相當驚訝的是，發生相反情況，亦即，諸如 0.03-0.05%至 0.1-0.5%之比例相當有效。

吾人在圖 1 及圖 2 之曲線上（及自相應表 1 及表 2 中之%值）驚訝地注意到，在約 0.12%處出現「平台」，由此併入超過約 0.1%之佐劑為無效的。

因此，最佳範圍為 0.1%-0.12%。

應注意，對曲線下部（亦即與用 B 處理相關之部分）的研究顯示，明顯技術效果在 0.03-0.05%處出現：吾人可注意到直徑（稠度）急劇增加且此表示臨限劑量（範圍下

限），在此劑量下達到250-300 mm之自流平（「餅狀物」或錐形物自流平）需求。

關於表3及圖3，吾人可觀察到「初始模式」曲線與圖1及圖2之曲線極為類似，亦即在約0.1-0.12%-0.20%之後出現極明顯「平台」，且朝向較低劑量方向之稠度出現類似急劇增加，而「後增補」模式曲線在低劑量下展示類似行為，但（在超過約0.05%下）展示有規律而較緩慢的增加。對於彼超塑化劑A，吾人可觀察到「初始模式」方法中之適用劑量範圍為0.05%（對應於300 mm稠度）至0.1-0.12%-0.20%（開始出現明顯「平台」，如曲線1及曲線2中）；相比之下，對於「後增補模式」曲線，較低劑量臨限值大致相同（兩個曲線在約300 mm處重疊），同時必需添加約0.3%產品NRG 100以達到約425 mm，與預處理曲線之約0.1%或Lödige點相對比。

然而，吾人可觀察到對於本發明方法中所用之約0.1-0.12-0.15%處理劑A，「初始模式」曲線可在450 mm處達到平台；而對於相同%（及對於「初始模式」曲線），B及NRG 100在約425 mm處達到平台。

因此，吾人可稱，視曲線及所要稠度值（mm）而定，技術效果在高於0.02-0.03-0.05%超塑化劑/水泥（乾）重量下出現，在此點處佐劑比例可使系統解除阻塞；此為解除阻塞點（UNblocking point）。此「解除阻塞點」可能為本發明方法之意想不到之效果的關鍵。因此，又視佐劑及所要稠度值而定，且對於此填料，吾人可自該「解除阻塞」點

推論出最佳比例為約 0.08-0.1-0.12-0.15%（因為此後出現「平台」，由此無需添加更多昂貴佐劑，例如無需達到0.5%），且最佳使用「**初始模式或「預處理」方法**」，其為如下方法：將超塑化劑佐劑與填料一起（或與填料在相同添加點）添加（亦即，首先在如已知 LODIGE 混合裝置之獨立設備中用超塑化劑佐劑對填料進行預處理（但並無實際較佳結果，參見上文之「三角形」點））；或將超塑化劑（及視情況存在之降低成本量之塑化劑）連同填料一起添加，因為自圖 1、圖 2 及圖 3 可見，「初始模式」或「預處理」曲線始終優於「後增補模式」曲線（其為在所有主要成分之後，包括在填料之後添加處理劑之情況）。

添加超過最佳 0.1-0.12-0.15%之佐劑/水泥可能甚為冒險，因為將存在過多佐劑且因此自由聚合物（其為自由佐劑）將殘留於系統中。該過量佐劑（自由聚合物）可與水泥、與其他添加劑等相互作用，且將可能使系統失衡。

表 4、表 5、表 6 與圖 4、圖 5 圖 6：

原理及程序與表 1-3 及相應圖 1-3 相同。

吾人附上表 4、表 5 及表 6（對應於圖 4、圖 5 及圖 6），其表示與上文相同、但使用不同填料之試驗，此時在錐形物測試中展示極佳行為，未經處理已達 288 mm 直徑，且無黏性、不稠密且極具流動性之自流平錐形物或「餅狀物」。

	「HP」填料							
測試N°	2312/A	2312/A1	2312/A2	2312/A3	2312/A10	2312/A11	2239/3b	2312/A17
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	Lödige 3 分鐘
處理劑	無	A	A	A	A	A	A	A
處理劑劑量-劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.1%	0.025%	0.05%	0.1%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	288 mm	237 mm	335 mm	406 mm	383 mm	403 mm	401 mm	415 mm
結果	B1	C1	B1	A1	A1	A1	A1	A1
視覺態樣	緊密//黏性	均質//緊密	塑性態樣	流體	流體	流體	恰當展佈//凝固//塑性態樣	流體，但凝固

表 4

	「HP」填料							
測試N°	2312/A	2312/A4	2312/A5	2312/A6	2312/A12	2312/A13	2239/9	2312/A18
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	Lödige 3 分鐘
處理劑	無	B	B	B	B	B	B	B
處理劑劑量 - 劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.1%	0.025%	0.05%	0.1%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	288 mm	190 mm	334 mm	417 mm	394 mm	413 mm	415 mm	425 mm
結果	B1	D1	B1	A1	A1	A1	A1	A1
視覺態樣	緊密//黏性	緩慢展佈	塑性態樣	流體	流體	流體，但凝固	流體	流體，但凝固

表 5

	「HP」填料							
測試N°	2312/A	2312/A7	2312/A8	2312/A9	2312/A14	2312/A15	2312/A16	2312/A19
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	Lödige 3 分鐘
處理劑	無	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100
處理劑劑量 - 劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.1%	0.025%	0.05%	0.1%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	288 mm	235 mm	361 mm	426 mm	367 mm	400 mm	414 mm	418 mm
結果	B1	C1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
視覺態樣	緊密//黏性	均質態樣	恰當展佈// 緊密	流體//緊密// 凝固	恰當展佈// 緊密	恰當展佈// 緊密	恰當展佈// 緊密//凝固	流體，但凝固

表 6

如可見，在對應於兩種不同方法之曲線之間，對於「良好或 HP」填料之種類存在顯著差異。

然而，對於兩種類型之曲線可見，在約 0.1%超塑化劑佐劑/乾水泥下存在最佳上限，而在此，佐劑 A 表現亦稍不同於 B 及 NRG 100。

如上文所述，然而，必須記住須同時滿足兩種特性以產生 HP 或工業品質系統：

- 高稠度，亦即，粗略而言，如經由自流平測試可見之高流動性/可加工性，亦即直徑大於約 250-300 mm 或較佳大於 320-350 mm（及孔隙率極小之密實度或密度）；及同時

- 在無傾析下，無黏性、不「稠密」（亦即，易於「處理」）、非「塑性」（且顯然非「乾性」）之產品。

此可自上述六個表格中觀察到。

舉例而言，在表 1 及表 2 中（中等（170 mm）填料 ＋A 或 B 超塑化劑），吾人可觀察到：

- 測試 2312/B1 與 2312/B4，均為「後增補模式」：使用 0.025%佐劑，得到的系統僅對於 2312/B4 在直徑方面較好（335 mm），而次於 0.05%之劑量（395 mm）；但 B4 形成不可用產品，因為其具有「塑性態樣」：不滿足第二條件，而 B5 為「流體」且可用。相比之下，B1 在 0.05%下具有均質態樣，但僅展示 238 mm 特徵，此不足夠。

- 測試 2312 B10（「初始」，亦即「預處理模式」）及 B13（亦為初始模式）：對於相同劑量 0.025%之產品 B，表 2 得到較佳直徑，但首要得到「流體」產品，而 B10 僅形成均

質產品。在相同劑量下，使用產品B之B4得到塑性產品。

在表2之「初始模式」測試B13至B16中，吾人注意到所有系統皆為流體，且差異在於直徑（稠度）隨劑量而增加。

LODIGE：若吾人在0.1%之劑量下比較2312/B21（在LODIGE裝置中使用預混物），且若吾人在0.1%之相同劑量下與不使用LODIGE之初始模式（亦即2248/1（表1））相比較，則可觀察到，兩者均為流體且LODIGE得到稍小直徑（435 mm相對於442 mm），其顯然不會證實使用額外設備LODIGE為恰當的。

因此，「初始」或「預處理」模式最佳藉由「同時」，亦即就位置及時間而言在極接近之添加點引入填料及處理劑來進行。

可如上文分析各表格及曲線，且熟習此項技術者將能夠使用彼等眾多資料、使用多個參數、不同超塑化劑、兩種不同類型之填料（一種為未經處理之170 mm稠度之中等填料，另一種為未經處理之280 mm稠度之HP填料）及兩種方法模式來根據上述參數、其特定需要或需求「建立」其自身系統。

「混合處理」測試：

已藉由重複表1之測試2248/1（處理劑量0.1%）來進行實驗室測試，但已對填料進行如下處理：將50%（0.05%）有效量之超塑化劑A添加至全部量之填料（GCC「中等」品質）中且在實驗室混合器中混合兩種產品，接著將剩餘

50%之超塑化劑快速引入捏合或混合裝置中，接著在5秒後引入在外部由首批50%之超塑化劑A處理之填料。自流平測試中之直徑為392 mm，且態樣為「流體」；因此，吾人可認為混合處理在直徑方面稍差，但顯然為本發明之一部分。

因此，根據所有上述測試及曲線以及本申請案中提供之一般資訊，超塑化劑（及視情況存在之降低成本量之塑化劑）之整個添加範圍可定義為：

0.02-0.03-0.05%至0.08-0.1-0.12-0.15%佐劑/水泥乾重，

此易由熟習此項技術者作調整。

吾人可見，本發明之所有目的（其為現代工業之需要及需求）得到滿足：

- 在低劑量下（由此在低成本下），由至少一種上文所述之佐劑進行表面處理，

- 無需使用額外設備，

- 中等至不良表現之填料（在先前技術中遭棄或在不合理之成本及投資下處理）可容易升級至能夠與其他常用成分一起成形之HP填料，

- 水泥或灰泥或混凝土組成物或系統，

-「工業」級，具有高至極高稠度，在自流平標準化測試中大於250 mm、300 mm或甚至大於350 mm；高至極高密實度（密度）；最終產品中具有高至極高乾物質%，最終完備系統中之乾物質為87重量%至95重量%，

- 不僅向熟習此項技術者提供滿足最嚴格且最新之工

業需要的可能性，而且得到首次展現特性之「規律性」（亦即可預測性）的產品。

「規律性」為儘管工業上需要，但在先前技術中遠未達成的新穎特性；咸信，在不受理論約束下，方法步驟及所用超塑化劑促成此「規律性」。

藉由調整上述表面處理產品A及B之劑量，或藉由選擇如上文所述之其他產品且使用上文所述之測試法調整劑量以確保特性保持恆定（稱為「規律性」），有可能追蹤「規律性」。

應用

應用為通常使用上文所述之水泥、灰泥或混凝土組成物或系統之所有方面。

水泥產品

水泥產品為已知在建築行業或任何其他行業中以熟知方式由上述水泥、灰泥或混凝土組成物製造的產品或元件。

201210984

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：100130070

※申請日：100.8.23　※IPC分類：C04B 22/10 (2006.01)　24/28 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

以超塑化劑製造水泥，灰泥，含有碳酸鈣(前)鹼填料之混凝土之方法，得到的組成物及水泥產物及其應用

Process for the preparation of cement, mortars, concrete compositions containing a calcium carbonate-based filler (pre)-treated with a superplasticizer, compositions and cement products obtained and their applications

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造一般已知類型之水泥/灰泥/混凝土（簡稱：「水泥」）組成物或系統（下文簡稱為「水泥」組成物或系統）之方法，其中填料包含「碳酸鈣基填料」或由「碳酸鈣基填料」組成，該方法包含至少一個如下步驟：用有效處理量之至少一種由超塑化劑組成或包含超塑化劑之處理劑處理該（等）填料。本發明之主要目的在於建立一種旨在提供改良之「高效能」流體水泥或灰泥或混凝土系統或組成物之方法，該等系統或組成物具有改良之密實度、改良之流動性，且總而言之，最終系統之特性具有明確改良之「可加工性」及「規律性」。本發明亦關於一種用於「水泥」組成物之填料，其特徵為若該填料由碳酸鈣基填料或其摻合物組成或包含碳酸鈣基填料或其摻合

物，則其經「有效量」之至少一種超塑化劑預處理。

三、英文發明摘要：

The invention concerns a PROCESS for the preparation of cement / mortar / concrete (for simplicity: "cement") compositions or systems, (hereafter "cement" compositions or systems for simplicity), of a general known type, in which the filler(s) is/are comprising or consist of "calcium carbonate - based filler(s)", comprising at least one step where the said filler(s) is / are treated with an efficient treating amount of at least one treating agent consisting of or comprising superplastifier(s). The main purpose of this invention is to build a process aimed at providing improved, "High performance", FLUID, cement or mortars or concrete systems or compositions having an improved compacity, an improved flowability, and globally speaking a definitely improved "workability", and "regularity" of the properties of the final systems. The present invention also concerns a filler for "cement" compositions, characterized in that if consists of, or comprises, a calcium-carbonate-based filler or blends of same, pre-treated with an "efficient amount" of at least one superplastifier.

七、申請專利範圍：

1.一種製造含有填料之一般已知類型之水泥/灰泥/混凝土（簡稱：「水泥」）組成物或系統（下文簡稱為「水泥」組成物或系統）之方法，其中該（等）填料係由「碳酸鈣基填料」組成，其特徵為該方法包含至少一個如下步驟：用有效處理量之至少一種由超塑化劑組成之處理劑及視情況存在之降低成本有效量之至少一種塑化劑及視情況存在之輸氣劑、消泡劑、緩凝劑或促凝劑處理該（等）填料。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該（等）填料在引入捏合或混合裝置之前進行有效處理（「**預處理**」，**亦稱為「初始」**），諸如在外部混合實驗室設備中或在工業規模上於工業裝置中。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該（等）填料在已引入捏合或混合裝置之後進行有效處理（「內部處理」），其中該（等）填料及有效量之該（等）處理劑係同時或以使該（等）填料及該有效量之該（等）處理劑各別地、但在極接近之位置及時間引入之方式引入該捏合或混合裝置中。

4.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該（等）填料在引入捏合或混合裝置之前部分地進行有效處理（「部分預處理」）且在以預處理狀態引入該混合或嗑合裝置之後部分地進行有效處理，總共兩個部分處理就處理或表面覆蓋而言為「有效的」（「**混合處理**」），其中第二部分或量之該（等）處理劑與該（等）經預處理之填料係同時或以使該

（等）經預處理之填料及該第二部分之該（等）處理劑各別地、但在極接近之位置及時間引入之方式引入該捏合或混合裝置中。

5.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該（等）填料之一部分如申請專利範圍第2項所述進行有效預處理且該等填料之第二部分如申請專利範圍第3項所述在捏合或混合裝置內部進行有效處理。

6.如申請專利範圍第4項及第5項之方法，其特徵為相應量或比例之處理超塑化劑直接添加至該捏合或混合裝置中以進行該第二部分處理。

7.如申請專利範圍第1項至第6項中任一項之方法，其特徵為至少一部分有效量之處理超塑化劑或該有效量之全部與該（等）填料在通向該捏合或混合裝置之稱重裝置上混合。

8.如申請專利範圍第1項至第7項中任一項之方法，其特徵為該（等）填料由碳酸鈣或其摻合物製成，亦即主要為GCC或PCC或GCC摻合物或PCC摻合物或GCC與PCC之摻合物。

9.如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其特徵為(在所謂的「預處理」模式中)：

a）提供如上述申請專利範圍第8項所定義之乾碳酸鈣填料粉末；

b）將該（等）填料與有效量之至少一種超塑化劑混合，由此產生經預處理之填料；

c）將該（等）經預處理之填料引入已含有混合水或混合水組成物之捏合或混合裝置中，該組成物可能含有常規或「非干擾性」添加劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

d）視情況在該步驟 c）之前或之後、較佳在之前添加諸如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之不干擾該處理之輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑或佐劑；

e）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

f）回收該「水泥」組成物。

10.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其特徵為如下「內部處理」模式：

a）提供如上述申請專利範圍第 8 項所定義之乾碳酸鈣基填料粉末；

b）將該（等）未經處理之填料引入已含有有效量之至少一種超塑化劑（或在剛剛引入該（等）未經處理之填料之後接收超塑化劑）、混合水或混合水組成物的捏合或混合裝置中，該組成物可能含有輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

c）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

d）視情況在該步驟 c）之前或之後、較佳在之前添加諸如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之不干擾該處理之輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑或佐劑；

e）回收該「水泥」組成物。

11.如申請專利範圍第 1 項或第 3 項之方法，其特徵為

如下「混合處理」模式：

a）提供如上述申請專利範圍第 8 項所定義之乾碳酸鈣填料粉末；

b）將該（等）填料與一部分有效處理量之至少一種超塑化劑混合，由此產生經部分預處理之填料；

c）將該（等）經部分預處理之填料引入已含有混合水或混合水組成物之捏合或混合裝置中，該組成物可能含有輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

d）在步驟 c）之前或期間、較佳在步驟 c）期間，將剩餘有效量或比例之該（等）超塑化劑引入該捏合或混合裝置中；

e）視情況在該等步驟 c）及 d）之前或之後、較佳在之前添加諸如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之不干擾該處理之輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑或佐劑；

f）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

g）回收該「水泥」組成物。

12.如申請專利範圍第 3 項至第 11 項中任一項之方法，其特徵為在進行其他步驟前，首先將諸如砂及礫石之骨材引入該捏合或混合裝置中，且將其視情況與少量水及/或流化劑混合。

13.如申請專利範圍第 3 項至第 12 項中任一項之方法，其特徵為在將該（等）經預處理、經部分預處理或未經處理之填料引入該捏合或混合裝置之前，該捏合或混合裝置

含有有效量之「流化劑」，其可含有超塑化劑。

14.如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項之方法，其特徵為使用至少一種超塑化劑或至少一種超塑化劑與有效惰性量之塑化劑作為填料處理劑，其中該處理劑基本上或完全由超塑化劑組成，且可含有降低成本有效量之至少一種塑化劑，且亦可含有惰性添加劑，諸如消泡劑、延遲劑、促進劑。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其特徵為該（等）超塑化劑選自以下產品或家族及其摻合物：

聚羧酸酯、聚羧酸酯醚，或由磺化萘縮合物或磺化三聚氰胺甲醛製造之非較佳產品。

16.如申請專利範圍第 1 項至第 15 項中任一項之方法，其特徵為該捏合或混合「有效時段」對於標準組成物，為約 35-65 秒之時段；及對於更「工業」、亦即更複雜及/或更敏感之組成物，為 1-3 分鐘至 10-15 分鐘。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其特徵為對於「標準」組成物，混合時間對於礫石及砂為 10-15-20 秒（乾式捏合或混合較佳），對於水硬性黏合劑及未經處理填料之混合則為 10 秒，對於與處理劑及混合水之混合（此為所謂的「內部處理模式」）則為 10-15 秒，對於與最終輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑之最終捏合或混合則為 5-15 秒。

18.如申請專利範圍第 1 項至第 17 項中任一項之方法，其特徵為該「超塑化劑之有效量」為個別填料粒子之表面、或其至少 80%、較佳該等表面之 90%經該至少一種超塑化

劑「覆蓋」的量。

19.如申請專利範圍第3項至第18項中任一項之方法，其特徵為塑化劑（當與該超塑化劑一起存在時）之該「有效量」為塑化劑能夠降低處理成本且不會負面地干擾該系統及亦即該（等）填料特性（亦即在表面活性及反應性方面）的量或比例。

20.如申請專利範圍第1項至第19項中任一項之方法，其特徵為該混合或捏合步驟可依分批模式、半連續模式或連續模式操作。

21.如申請專利範圍第1項至第20項中任一項之方法，其特徵為超塑化劑之劑量在0.3至3 kg/100 kg水泥、較佳0.8至1.2 kg/100 kg水泥之範圍內。

22.如申請專利範圍第1項至第20項中任一項之方法，其特徵為超塑化劑之劑量在碳酸鹽（乾重）之0.05重量%至0.1重量%之範圍內，亦即0.1至0.3 kg/100 kg水泥。

23.如申請專利範圍第1項至第22項中任一項之方法，其特徵為超塑化劑之比例高於0.02-0.03-0.05%超塑化劑/水泥（乾）重量，且最佳比例為約0.08-0.1-0.12-0.15%超塑化劑/水泥乾重。

24.如申請專利範圍第3項至第23項中任一項之方法，其特徵為超塑化劑/塑化劑之比率在100/0至10/90-90/10、較佳5/95-95/5之範圍內。

25.一種用於「水泥」組成物之填料，其特徵為若該填料由碳酸鈣基填料或其摻合物組成或包含碳酸鈣基填料或

其摻合物，則其如申請專利範圍第1項至第24項中任一項所述經「有效量」之至少一種超塑化劑預處理。

26.一種水泥、灰泥或混凝土組成物，其特徵為該等組成物已由如申請專利範圍第1項至第24項中任一項之方法或用如申請專利範圍第25項之填料製造。

27.一種如申請專利範圍第1項至第24項中任一項之方法或組成物或如申請專利範圍第25項之填料的應用，其係用於使用上文所述之水泥、灰泥或混凝土組成物或系統之工業領域中，亦即建築或構造行業中。

28.一種水泥產品或元件，其特徵為該等水泥產品或元件係由如上述申請專利範圍之上述水泥、灰泥或混凝土組成物或如申請專利範圍第25項之填料製造，其係用於建築或構造行業或離岸下水泥(cementing)或油井下水泥或任何其他行業中。

八、圖式：

(如次頁)

其摻合物，則其如申請專利範圍第1項至第24項中任一項所述經「有效量」之至少一種超塑化劑預處理。

26.一種水泥、灰泥或混凝土組成物，其特徵為該等組成物已由如申請專利範圍第1項至第24項中任一項之方法或用如申請專利範圍第25項之填料製造。

27.一種如申請專利範圍第1項至第24項中任一項之方法或組成物或如申請專利範圍第25項之填料的應用，其係用於使用上文所述之水泥、灰泥或混凝土組成物或系統之工業領域中，亦即建築或構造行業中。

28.一種水泥產品或元件，其特徵為該等水泥產品或元件係由如上述申請專利範圍之上述水泥、灰泥或混凝土組成物或如申請專利範圍第25項之填料製造，其係用於建築或構造行業或離岸下水泥(cementing)或油井下水泥或任何其他行業中。

八、圖式：

(如次頁)

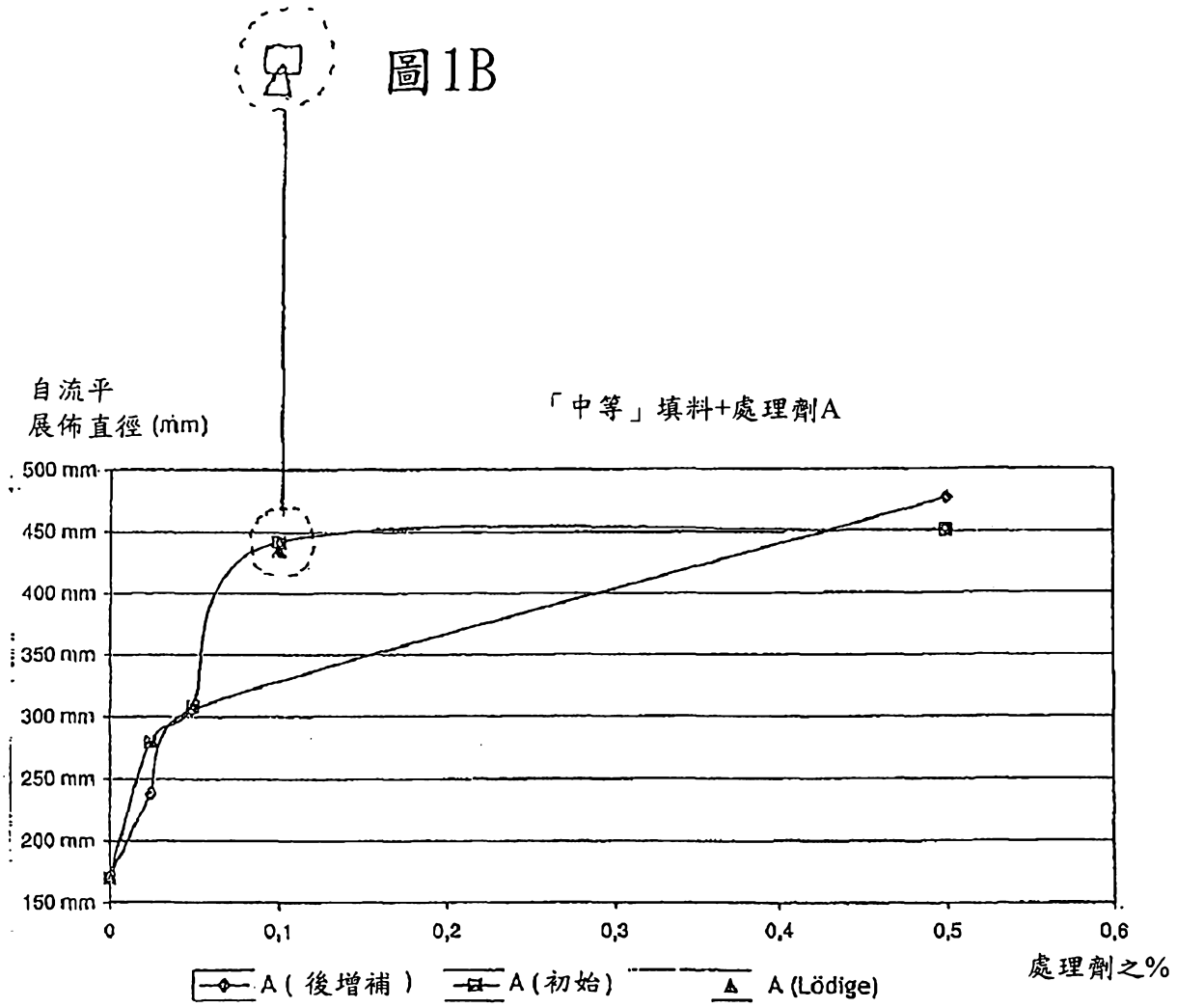

自流平
展佈直徑 (mm)
「中等」填料+處理劑A
500 mm
450 mm
400 mm
350 mm
300 mm
250 mm
200 mm
150 mm
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
處理劑之%
A (後增補)
A (初始)
A (Lödige)

圖1A

圖1B

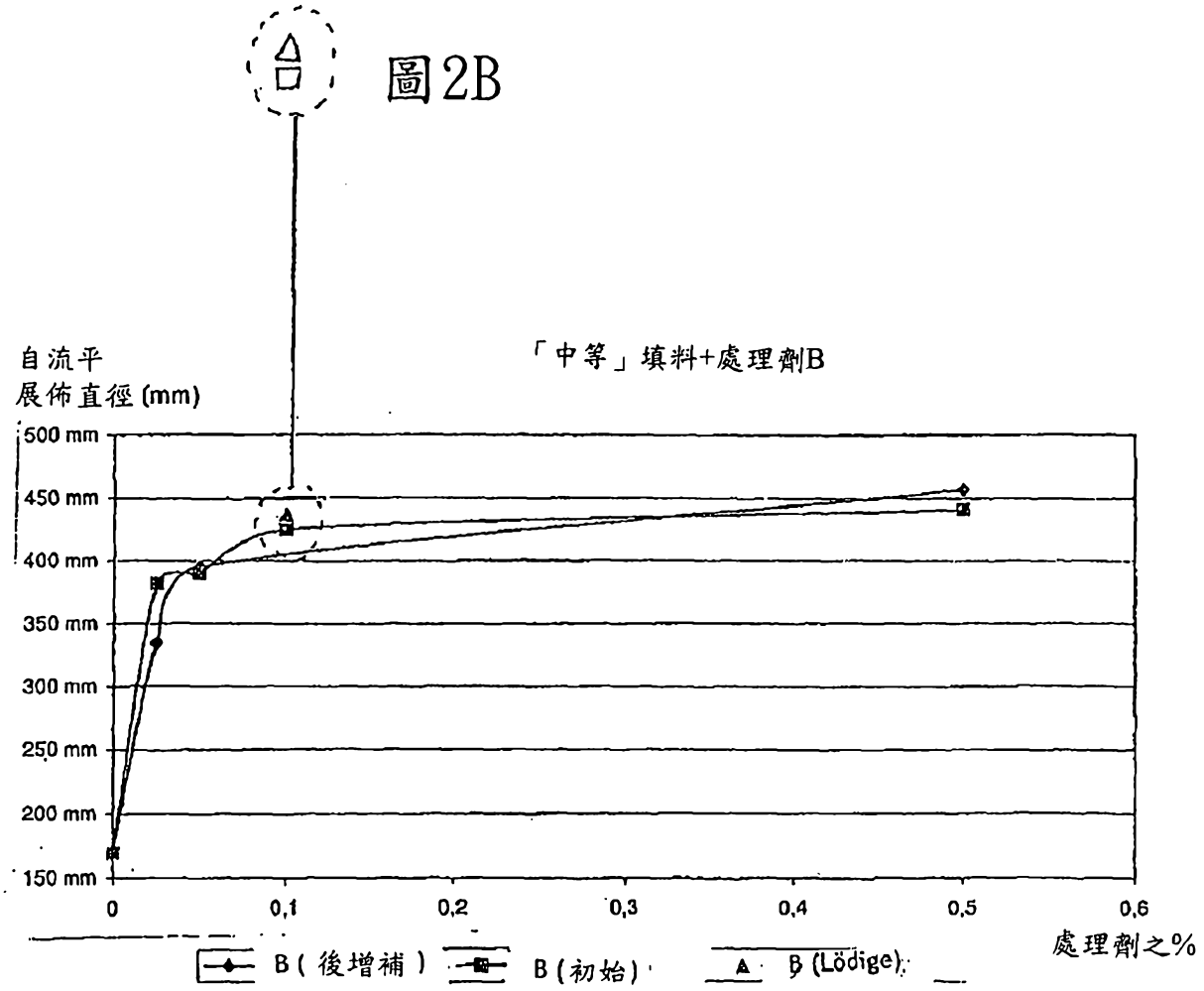

「中等」填料+處理劑B
自流平
展佈直徑(mm)
500 mm
450 mm
400 mm
350 mm
300 mm
250 mm
200 mm
150 mm
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
處理劑之%
B(後增補)
B(初始)
B(Lödige)

圖2B

圖2A

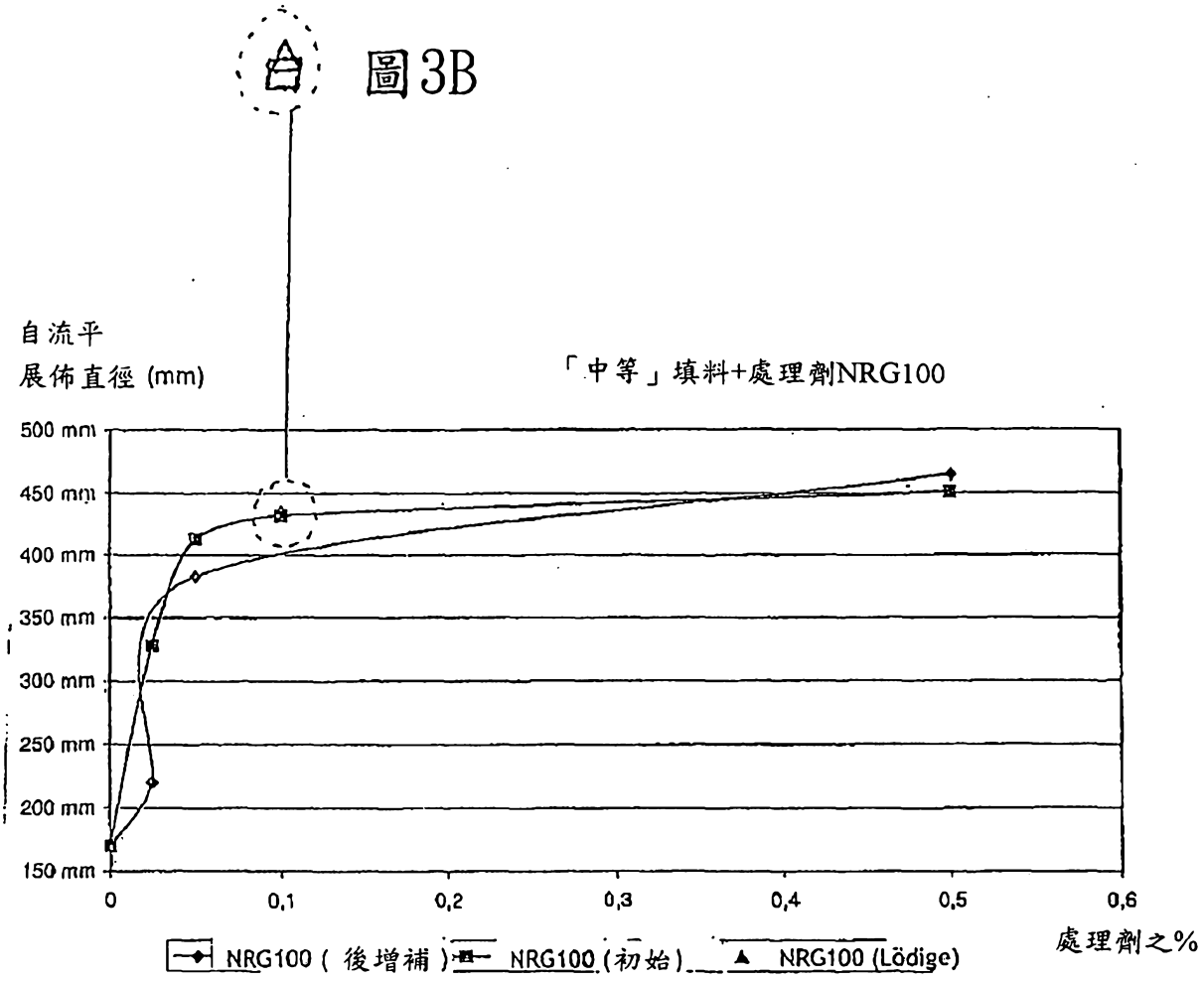

A
自流平
展佈直徑 (mm)
「中等」填料+處理劑NRG100
500 mm
450 mm
400 mm
350 mm
300 mm
250 mm
200 mm
150 mm
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
處理劑之%
NRG100 (後增補)
NRG100 (初始)
NRG100 (Lödige)

圖3B

圖3A

圖4B

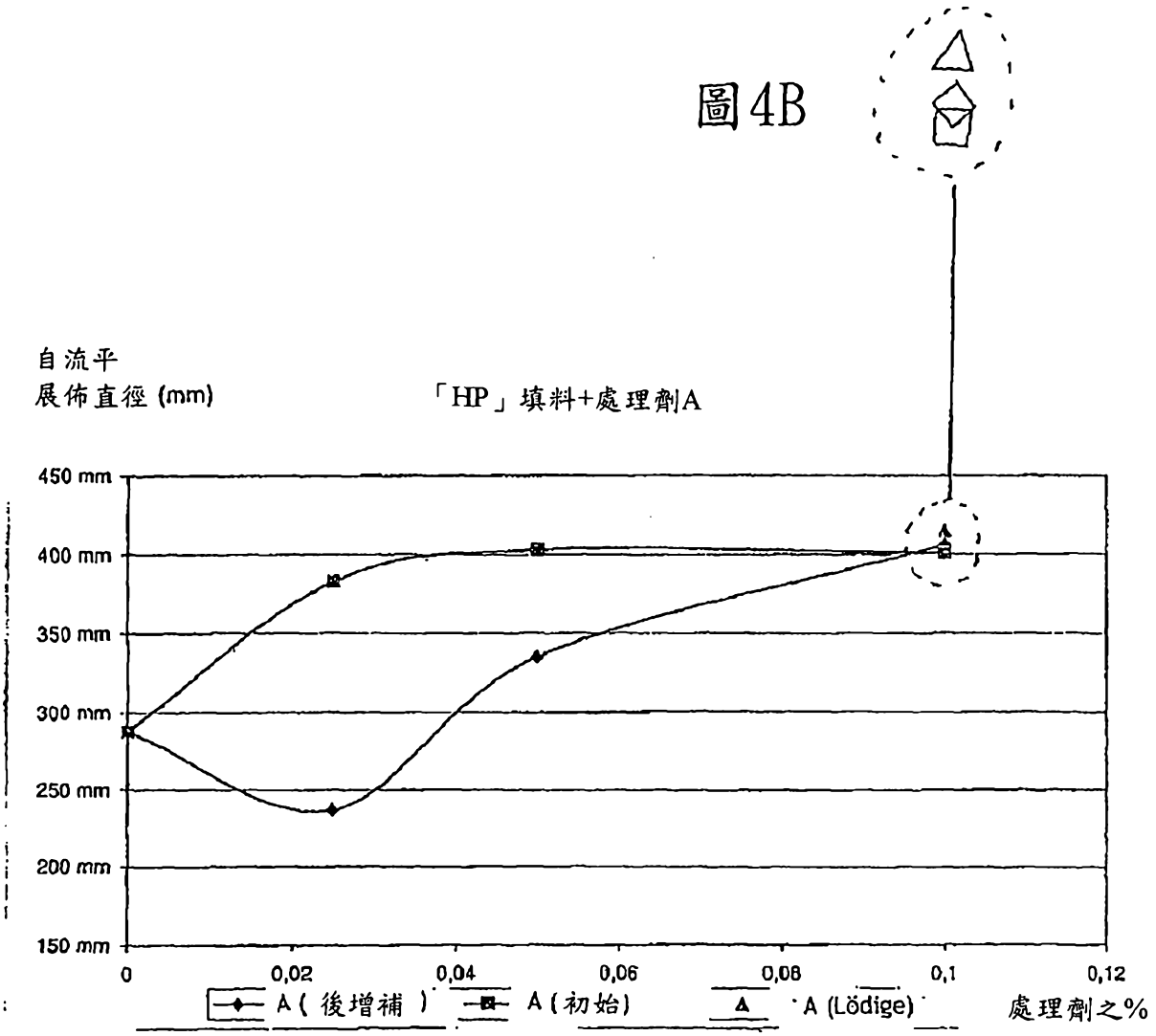

自流平
展佈直徑 (mm)
「HP」填料+處理劑A
450 mm
400 mm
350 mm
300 mm
250 mm
200 mm
150 mm
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
A（後增補）
A（初始）
A (Lödige)
處理劑之%

圖4A

圖5B

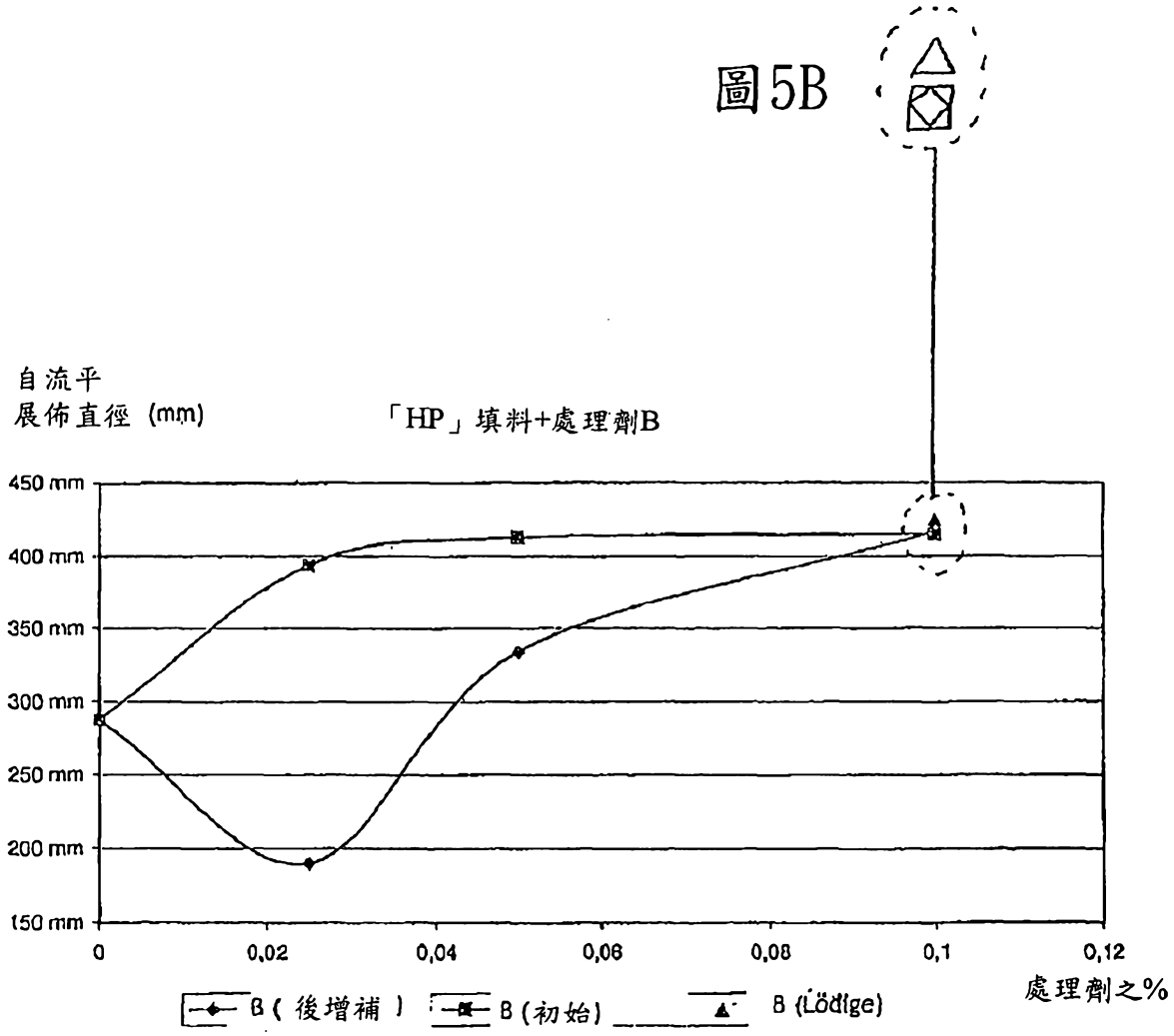

自流平
展佈直徑 (mm)
「HP」填料+處理劑B
450 mm
400 mm
350 mm
300 mm
250 mm
200 mm
150 mm
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
處理劑之%
B (後增補)
B (初始)
B (Lödige)

圖5A

圖6B

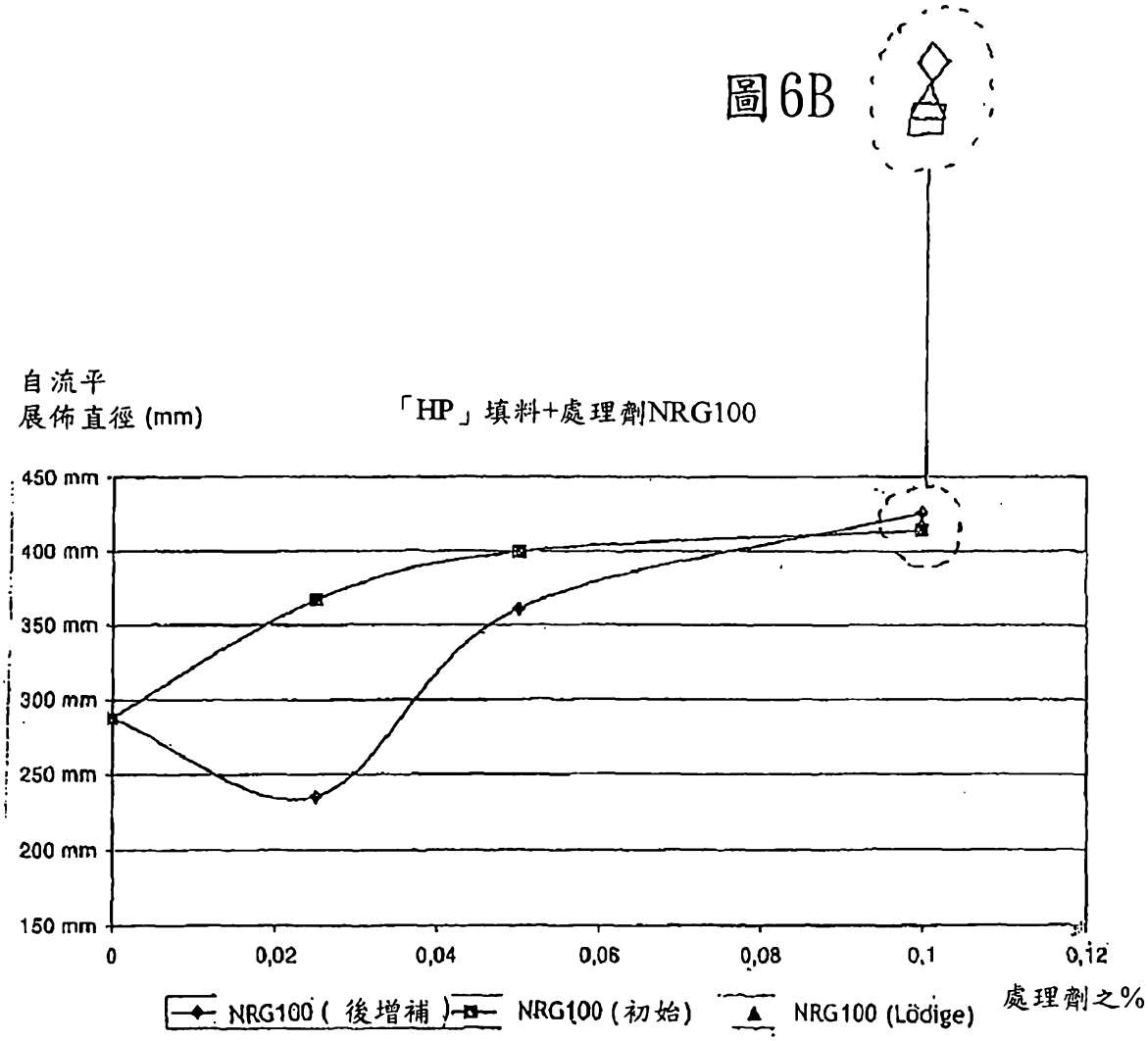

自流平
展佈直徑 (mm)
「HP」填料+處理劑NRG100
450 mm
400 mm
350 mm
300 mm
250 mm
200 mm
150 mm
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
處理劑之%
NRG100 (後增補)
NRG100 (初始)
NRG100 (Lödige)

圖6A

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 4。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

201210984

100年11月23日修正替換頁

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：100130070

※申請日：　　※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

含有經超塑化劑（預）處理之碳酸鈣基填料之水泥、灰泥、混凝土組成物的方法，所得到的組成物及水泥產品及其應用 Process for the preparation of cement, mortars, concrete

compositions containing a calcium carbonate-based filler (pre)-treated with a superplasticizer, compositions and cement products obtained and their applications

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造一般已知類型之水泥/灰泥/混凝土（簡稱：「水泥」）組成物或系統（下文簡稱為「水泥」組成物或系統）之方法，其中填料包含「碳酸鈣基填料」或由「碳酸鈣基填料」組成，該方法包含至少一個如下步驟：用有效處理量之至少一種由超塑化劑組成或包含超塑化劑之處理劑處理該（等）填料。本發明之主要目的在於建立一種旨在提供改良之「高效能」流體水泥或灰泥或混凝土系統或組成物之方法，該等系統或組成物具有改良之密實度、改良之流動性，且總而言之，最終系統之特性具有明確改良之「可加工性」及「規律性」。本發明亦關於一種用於「水泥」組成物之填料，其特徵為若該填料由碳酸

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於水泥組成物、水泥質組成物、水硬性黏合劑組成物、灰泥組成物、混凝土「組成物」(或下文等效地稱為「系統」)之領域，亦即水泥/水硬性黏合劑、灰泥、混凝土型組成物(或「系統」)之領域，該等組成物含有至少一種碳酸鈣型微粒礦物質作為填料，及其應用，以及相應的水泥、灰泥、混凝土產品或元件，該填料因作為本發明基本部分之方法而根據本發明使效能「升級」至「工業」級或「高效能」(「HP」)級。

本發明係關於一種製造該等水泥、水硬性黏合劑、灰泥、混凝土組成物或「系統」(彼等術語在本申請案及申請專利範圍中欲以等效形式使用)之特定方法，由其得到之組成物、水泥、灰泥及混凝土產品，及其應用。

【先前技術】

據知，水泥系統(或等效地稱為「組成物」)為包含水泥粒子、混合水(或等效地稱為如熟習此項技術者已知，不干擾該系統之混合水性組成物)、填料、各種視情況存在且常用之添加劑(諸如輸氣劑、緩凝劑、促凝劑及其類似物)及如熟習此項技術者熟知之任何常規添加劑的系統。

灰泥系統另外含有惰性骨材，通常為砂。

混凝土系統另外亦含有礫石。

上述內容為普遍知曉且常用之知識。

為簡單起見，且亦由於本發明係關於適於改良或「升級」彼等三個系統中之任一者之特性的添加劑之用途，故術語「水泥系統」(或「組成物」)在下文中將用於涵蓋上述三個主要種類之組成物或「系統」，亦即水泥、水泥質、水硬性黏合劑、灰泥或混凝土組成物或系統中之任一者。熟習此項技術者將能夠鑒於砂及/或礫石之存在或不存在而瞭解系統是否為水泥、灰泥或混凝土組成物。由於砂及礫石為惰性材料，且因此不會顯著干擾本發明，故可能作此簡化。

亦指出，即使在下文中提供關於例如「水泥系統」之資訊，該資訊如作適當變動，亦適用於四種其他種類之系統中之任一者。系統之間的唯一差異在於存在或不存在砂及/或礫石。

在該等組成物中，常常使用流化劑。

在彼領域中，CHRYSO之EP 0 663 892無疑為最相關文獻，其揭示用於不含水凝性或水硬性黏合劑漿料之礦物質懸浮液的流化劑聚合物。

所列舉之應用為紙張塗料、油漆，及合成樹脂或橡膠組成物。

根據該先前技術，已知添加流化劑至礦物質微粒懸浮液中以降低其黏度，且尤其對於紙張應用，此得到高礦物質濃度、較佳可加工性，且此降低乾燥能量。舉例而言，此舉與碳酸鈣懸浮液結合使用。

亦已知，添加該等流化劑至「水泥」(在上文中以寬泛

含義說明）漿料中，此次以降低其水含量為目的，且在凝固後得到具有「較緻密結構」之「水泥」組成物。

所遭遇之問題為：電解質的影響，其降低流化作用且迫使增加流化劑之量（伴隨成本增加），且對於「水泥」，增加了不會負面地改變水泥組成物之凝固特徵（而非其最終特性）的需要。

一些熟知流化劑為超塑化劑或塑化劑。

在彼領域中，CHRYSO之EP 0 663 892為相關的，且FR 2 815 627、FR 2 815 629及WO2008/107790同樣相關，其亦揭示所關注之超塑化劑。

一些已知流化劑對凝固時間影響較小，但仍無法令人滿意，諸如磺化萘及甲醛或三聚氰胺-甲醛與磺化化合物之縮合產物。彼等產物中之一些亦為超塑化劑，但並非較佳。

又，EP 0 099 954係關於由包含至少一個芳環之胺基磺酸與帶有若干胺官能基之氮化化合物及甲醛縮合而製成之流化劑。

據稱，該等流化劑不會過度延遲水泥組成物之凝固，但該等水泥組成物在達到其「活性」時對電解質高度敏感。水泥組成物亦可以低濃度得到，通常以乾重計不超過約40%，因為任何濃度增加轉而會使水泥組成物之黏度增至不可容許之程度。

所要特性之概述列於上述EP之第3頁第15列及以下列中。

亦已知，添加填料至水泥、水硬性黏合劑、水泥質或

混凝土或灰泥組成物或「系統」中。

添加該（等）填料之目的在於填充粒子之間的空隙，降低總成本，及大大改良稱為「稠度」之特性（稠度為所述系統易於或不易流動或「自流平（self-level）」之能力）及稱為「密實度」之特性（密實度為最終組成物中乾物質之百分比（百分比愈高，密實度愈佳））。

在本發明中，該（等）可用填料定義為「碳酸鈣基填料」，亦即，在本申請案及申請專利範圍中，僅含有碳酸鈣（可能具有各種來源，諸如各種天然岩石或各種PCC），此意謂不含熟習此項技術者已知之其他不同類型填料，諸如高嶺土、膨潤土等，且該（等）填料較佳（當填料為GCC或含有GCC時）由碳酸化岩石提供或更一般而言由包含以重量（乾重）計至少50-65%、較佳超過80%、甚至更佳超過90%之$CaCO_3$的礦物質材料提供；彼等填料選自：

-天然碳酸鈣或重質碳酸鈣（GCC），諸如（但不限於）來自大理石、白堊、方解石或來自其他天然及熟知形式之天然碳酸鈣（其較佳滿足上述%準則）之GCC；

-PCC，其為沈澱碳酸鈣，且視熟知沈澱/製造方法而定呈各種熟知形式；

-或該等含$CaCO_3$岩石或礦物質材料彼此之混合物以及GCC與PCC之摻合物或混合物。

GCC/PCC比率可選自以乾重計0-100至100-0%，較佳以乾重計30-70至70/30%。

「填料」通常具有以下特性：

-純度（亞甲基藍測試）低於 10 g/kg，較佳低於 3-5 g/kg，較佳低於 1-1.5 g，最關注之值為 1.2 g/kg。

-平均直徑或 d_{50} 處於約 1-3 至 30-50 微米之範圍內，如藉由使用 Malvern 2000 PSD 設備/方法所量測。

-布萊因表面（Blaine surface），其為填料之特有特徵，如所熟知，處於 180-2000 m^2/kg、較佳 300 至 800 m^2/kg 之範圍內，如根據 EU 標準（歐洲標準 EN 196-6）所量測。

如所知，「水泥」（以上述寬泛含義）組成物或「系統」主要由以下製成：

水泥（或水泥質組成物或水硬性黏合劑）+ 混合水（或允許凝固，但不干擾系統之混合水性組成物）+ 視情況存在（通常為惰性）之微粒及/或纖維填料 + 惰性聚結物（諸如視情況存在之砂 + 視情況存在之惰性礫石）（加上視情況存在之在本申請案中既未詳細亦未完整提及之熟知添加劑，諸如促凝劑、緩凝劑、輸氣劑等）+ 旨在匹配最終使用者之確切需要的各種「常規」添加劑。

諸如砂、惰性礫石或「總合（all-in）」骨材之骨材為通常使用之已知材料，此處無需加以描述。

如上文所論述，本發明亦等效地關於（為簡單起見，在通用術語「水泥」下）灰泥組成物或「系統」（如上文，包括骨材，如砂，但無礫石）及水泥組成物（如同上文，但無礫石亦無砂）。

「主要」在此處意謂系統可含有一些雜質或本申請案中未提及之痕量添加劑或佐劑，諸如輸氣劑、促進劑、延

遲劑等。

「**混合水**」在本專利申請案中應意謂普通混合水或主要為水加上常用添加劑之水性混合組成物，其允許「水泥」組成物正常凝固，而不干擾總體組成物之其他特性，或僅經由添加劑而改良一些常用特性。

本發明中之「**填料**」已在上文明確定義，其為呈任何已知形式（亦即GCC及/或PCC）之填料，其含有：僅$CaCO_3$微粒材料，加上視情況存在之一些其他惰性填料粒子或纖維材料（諸如大麻等），但不含其他類型填料，諸如高嶺土、膨潤土等及其各種摻合物。

在整個申請案及申請專利範圍中，「**惰性**」應意謂材料對本發明方法及所得到的組成物、產品及應用具有不顯著（或可忽略）之影響或干擾。考慮到所涉及之成分，此將易於為任何熟習此項技術者所瞭解。

迄今，先前技術之「水泥」（以如上文所定義之寬泛含義）系統因此主要由以下製成：

水泥（或水硬性黏合劑或水泥質組成物）＋混合水（或不干擾系統之混合水性組成物）＋視情況存在之骨材（諸如砂＋視情況存在之礫石）＋填料＋「常規」添加劑。

亦已知，水泥/水硬性黏合劑/水泥質組成物、水泥、灰泥及混凝土組成物可基本上分成：

乾性系統（不良品質或「低等」）（在高振動及能量下進行澆鑄）。

塑性系統（中等品質）（中等振動及能量）。

流體系統（高效能或「HP」）（低振動及低能量）。

使用極簡單測試將系統分類，其使用「微型錐漿圈（mini cône à chape）」，稱為「**自流平測試（self-levelling test）**」或「**砂漿流動錐形物測試（screed flow cone test）**」。

該測試為熟知的且根據公認標準 EN 196-1 如下進行；該標準準確定義所使用之混合器或捏合（亦為拌和）裝置、旋轉速度，及適用於重現該測試之各個及每一此類數據。因此，為了清楚或重現性起見，此處無需作出更多說明或定義。

為了簡化，「**水泥**」在整個申請案中將不僅涵蓋水泥材料，而且涵蓋水泥質組成物及水硬性黏合劑（除水泥外）組成物，及其摻合物。如上文所指示，其亦涵蓋相應的灰泥及混凝土。

自流平測試：

水泥或灰泥或混凝土「系統」基本上如下製造：根據常用規範混合上述成分，儘管製程條件為熟知的，但在下文更詳細回顧；接著根據上述標準條件傾倒於底部穿孔之倒置錐形物中（尺寸亦由該標準以及測試之各個及每一有用數據提供）。

因此，水泥或灰泥或混凝土系統流入且流出該錐形物，亦即穿過其底部孔隙，且落至水平板上以形成「漿圈（chape）」（「砂漿（screed）」）。

在此形成「餅狀物（galette）」或「錐形物」，亦稱為「乾性至塑性形式」，其直徑經量測，且目測檢查例如黏著性及

「稠密度（thickness）」之態樣，後一特性反映「緩慢」或「黏性」混合，亦即若「稠密」，則難以處理。

直徑愈大，系統愈易流動。對於如本發明作為目標之既定高稠度，此為主要測試。

考慮到在混凝土系統中欲使用之初始填料之品質，亦即其產地、形態等，所得錐形物之直徑將不同，此指示流動性存在變化。

舉例而言，已知不使用或幾乎不使用混合水且展示該等有價值特性之GCC將產生極具流動性且無黏性之水泥或混凝土組成物。此種組成物將完全可用於「工業」(亦即「高效能」或「HP」)混凝土組成物，上文稱為「流體」。

若與此相反，稱為GCC填料之填料吸收或使用大量水，或含有一些雜質等，則所得組成物將具有較小流動性且變得稍黏。尤其將迫使最終使用者添加補償佐劑（伴有相關額外成本及作為整體之組成物的相關二次效應風險）及/或添加額外水（由此對稠度不利且誘發相關風險）。彼等組成物將用於中等品質組成物，上文稱為「塑性」。

另一方面，使用稱為不良品質GCC之填料將導致組成物以黏性顆粒形式離開混合器。彼等組成物將僅用於乾性混凝土組成物，此並非本發明之一部分。

測試將足以使熟習此項技術者對起始GCC及/或PCC進行評級。

當使用PCC或GCC/PCC摻合物時，上述內容如作適當變動，即為有效的。

為向熟習此項技術者提供關於「低等」、「中等」或「HP」填料之含義的有用指導或資訊，吾人附上表A，其中已測試各種來源及形態（如由熟習此項技術者進行特性化所指示）之十種填料A至K的各種特性及品質或缺點，在各列上添加「低等」、「中等」或「HP」之分類。

「低等」、「中等」、「HP」填料及其態樣之特性化									
處理劑代碼	地質名稱(年代)	類型	d50	布萊因	藍色 (亞甲基藍測試)	(3 g)	(4 g)	評估	視覺評估
A	白堊相(90 Mi)	白堊	1.0	>1400	2.0	塑性態樣	220	低等	緩慢,極稠密
B	白堊相(90 Mi)	白堊	2.2	1120	2.7	280	340	中等	稠密
C	亞龍相 (urgonian facies)(115 Mi)	方解石	3.1	1171	0.3	200	290	低等	緩慢,稠密
D	生物碎屑相 (bioclastic facies)(160 Mi)	方解石	6.0	720	1.0	塑性態樣	338	中等	塑性
E	亞龍相(115 Mi)	方解石	6.5	395	0.3	460	475	HP	流體
G	上侏羅紀 (upper jurassic)(130 Mi)	大理石	17.0	363	0.3	乾性態樣	365	中等	較慢,濃稠
H	上侏羅紀(120 Mi)	大理石	13.4	385	0.3	337	413	低等	緩慢,黏性
I	H + 5% B	×	×	×	×	190	390	中等	緩慢,黏性
J	H+ 15% B	×	×	×	×	427	436	HP	流體
K	H + 20% B	×	×	×	×	340	410	中等	流體,稠密

表 A

吾人使用3g或者4g由CHRYSO公司商品化之超塑化劑Premia 196，且該超塑化劑為以水泥乾重計濃度為25.3重量%(遵循標準EN 480-8量測之乾提取物)之市售產品。

在該表A中，「+ 15% B」顯然意謂添加15%產品B以形成摻合物或混合物，%係以乾重/乾混合重量計。

同等地，「3 g」一欄及「4 g」一欄意謂以單獨水泥組分之乾重計，已添加3g或者4g該超塑化劑。

「Mi」意謂「百萬年」(岩石之年代)。

「藍色」意謂「亞甲基藍測試」(純度測試)。

本申請案之此前言明確指出需要改良之水泥或灰泥或混凝土系統或組成物，其具有改良之**密實度**(乾物質之%，最高可能)、改良之**流動性**(在上述測試中，其形成具有大直徑之無黏性「餅狀物」或「錐形物」，直徑愈大，流動性愈佳)，且總而言之，尤其在最終使用者層面上最終產品特性具有明確改良之「**可加工性**」(可加工性為所製造、加工、處理及使用之水泥或混凝土組成物形成高效能或「工業」混凝土之能力)及更佳「**規律性**」。

顯然，彼等所要特性中之一些為對立的，且舉例而言，吾人應預期高%乾物質在流動性測試中表現較差。

欲解決之技術問題

本發明之主要目的在於建立一種旨在提供改良之「高效能」流體水泥或灰泥或混凝土系統或組成物之方法，該等系統或組成物具有改良之密實度(乾物質之百分比，最高可能)、改良之流動性(在上述測試中，其形成具有大直

徑之無黏性「餅狀物」或「錐形物」，直徑愈大，流動性愈佳），且總而言之，具有明確改良之「可加工性」（可加工性為所製造、加工、處理及使用之水泥或混凝土組成物形成高效能或「工業」水泥、灰泥或混凝土組成物或系統之能力）。

在先前技術中不存在，而工業中強烈需要之另一特性為最終系統之特性的「規律性」。

根據本發明已驚訝地發現，藉由以如下文所揭示之特定方式，僅用少量處理劑處理填料可達成彼組目的，且伴有極引人注目之技術效果。

【發明內容】

本發明首先係關於一種製造含有填料之如上文所定義之一般已知類型的上文所定義之水泥/灰泥/混凝土組成物或系統（下文簡稱為「水泥」組成物或系統）之方法，其中該（等）填料包含如上文所定義之「碳酸鈣基填料」或由「碳酸鈣基填料」組成，其特徵為該方法包含至少一個如下步驟：用有效處理量之至少一種由超塑化劑組成或包含超塑化劑之處理劑處理該（等）碳酸鈣基填料。

咸信，處理在於僅處理填料之碳酸鈣部分，且例如不處理在此方法中視為惰性之其他微粒或纖維填料（若存在）。

此較佳選項或最佳模式將稱為「預處理」或等效地（在表 1-6 中，其對應於在小型實驗室混合器中對填料進行預處

理之實驗室實驗）稱為「初始」模式。

注意，上述表格中提及之「Lödige」測試亦為本發明之預處理測試，但其在工業及熟知之捏合或混合裝置（稱為Lödige設備）中進行。

「包含……或由……組成」意謂填料可由視情況與非干擾性填料混合之碳酸鈣組成，且處理劑可為：僅超塑化劑或超塑化劑與非干擾性塑化劑（如下文所定義）及/或常規惰性添加劑之摻合物。

「有效處理量」或「填料粒子或細粒之有效表面覆蓋率」或「有效處理」在本申請案中意謂至少50%、較佳至少60%、或更佳至少80%或90%、或甚至更佳接近100%之填料粒子表面已與超塑化劑發生物理化學相互作用。此物理化學相互作用至申請日為止尚未完全瞭解，僅作用及結果得到充分確認且與處理超塑化劑相關聯，但在不受任何理論約束下，本申請者認為該相互作用或「處理」為涉及離子、物理、機械及/或化學處理且經由該（等）相互作用而進行之表面處理或「表面覆蓋」處理。因此，此有效處理量必須足夠大以處理該等%之粒子表面，如下文更詳細說明及論述。

「表面覆蓋」意謂在不受理論約束下，本申請者假定超塑化劑參與與填料表面之離子電荷的電荷電位相互作用，此促進超塑化劑固定至表面上及/或接近表面周圍且由此因該處理而減小不具有細粒表面飽和之粒子的「可及」表面。

此對應於粒子或細粒之「解除阻塞（UNblocking）」，其

首先「觸發」、繼而促進粒子關於彼此自由移動。

此處理並非流化過程：其為「觸發動作」，從而引起解除阻塞過程或突然移除粒子間干擾/摩擦，否則無法達成其餘特性且尤其無法達成所需流動性。

咸信，此所謂的「觸發」「解除阻塞」功能為極關鍵參數之一，從而可瞭解適當「處理」或「表面覆蓋」。

「包含」在本申請案中意謂出於節約成本之目的，處理劑可僅由超塑化劑（一或多種混合在一起，較佳為一種）製成或由展示相互非干擾性（亦即，不會使上述「處理」顯著降級）量或比例之已知塑化劑的超塑化劑摻合物製成，如下文更詳細說明。

1.根據本發明之最佳模式，如迄今所定義，該（等）填料在引入捏合或混合裝置之前進行有效處理（「預處理」，在表 1-6 中亦稱為「初始」），諸如在外部混合實驗室設備中；在工業規模上，此種預處理可在工業裝置，諸如 Lödige 混合器或此項技術中已知之任何其他工業捏合或混合設備中進行。

2.根據一個次佳具體實例，該（等）填料在已引入捏合或混合裝置之後進行處理（「內部處理」）。在此種狀況下，該（等）填料在已引入捏合或混合裝置之後進行有效處理（「內部處理」），其中填料及有效處理量之處理劑係同時或以使填料及有效量之處理劑各別地、但在極接近之位置及時間引入之方式引入捏合或混合裝置中。

3.根據另一具體實例，該（等）填料在引入捏合或混合

裝置之前部分地進行有效處理（「部分預處理」）（諸如在熟知 Lödige 設備中）且在以預處理狀態引入該混合或嚙合裝置之後部分地進行有效處理，總共兩個部分處理就如上文所定義之處理、表面覆蓋等而言為「有效的」（「混合處理」），其中第二部分或量之處理劑與預處理填料係同時或以使預處理填料及第二部分之處理劑各別地、但在極接近之位置及時間引入之方式引入捏合或混合裝置中。

當填料欲至少部分在捏合或混合裝置內部進行處理（「混合處理」）時，熟習此項技術者應瞭解，相應量或比例之處理超塑化劑須直接添加至該捏合或混合裝置中或在即將引入捏合或混合裝置之前與所述填料混合，在後一種狀況下，舉例而言，在稱重裝置（「天平」）上混合，該稱重裝置係在粉末狀產物即將引入捏合或混合裝置之前提供。「即將……之前」將容易理解為填料與處理劑無法或並無時間混合在一起之地點及時間，此混合將誘導處理開始。一較好實例為如下平衡：將兩種粉末置放於一起，接著在無先前捏合或混合下幾乎立即引入捏合或混合裝置中。

更佳的是，引入該比例之處理劑的點及時間儘可能地接近於引入經部分處理之填料的點及時間，從而不會在已存在於混合或捏合裝置中之現有產物（諸如砂、礫石、混合水、視情況存在之常規添加劑）中稀釋，使得處理劑可完全為填料所用。

此對於「內部處理」之選項亦為正確的。

在兩種選項中，實際上，若填料在過度遠離處理劑之

位置及時間的位置及時間添加，則無論引入次序如何，皆可能轉變成將會過晚之處理：此將實際上使得處理劑可能在引入填料之前被其他成分「消耗」，或在首先引入填料之狀況下，導致晚處理，其為表 1-6 中之「後增補(post-ajout)」模式（在已引入填料之後的某一時間「後添加」處理劑；如自表 1-6 及圖 1-6 所見，結果遠遠差於本發明之預處理、混合處理或內部處理的結果）。

須避免任何後增補。

本發明亦涵蓋一種工業選項，其特徵為將至少一部分有效量之處理超塑化劑或該有效量之全部與填料在通向捏合或混合裝置之稱重裝置（「天平」）上混合。此可視為同時添加或「接近同時」添加。

亦可能預期一種本發明方法，在該方法中，對一部分填料進行有效「預處理」且在捏合或混合「內部」對第二部分填料進行有效處理。

一些上述選項顯然較複雜及/或需要額外設備或對現有設備進行改動。因此，該等選項較次，而預處理或初始模式最佳。

迄今，避免彼等缺點之「最佳模式」顯然為製造經預處理之填料，接著將其交付最終使用者且將其按原樣引入捏合或混合裝置中，最佳如此行業中所常見，在已引入混合水及砂及礫石（若存在）且將其成功拌和之後引入（差異在於，在本發明中填料經處理，而在先前技術中未經處理）。

本發明亦涵蓋以下：

-經預處理之「碳酸鈣基填料」作為新穎工業產品，

-如此交付最終使用者，視情況在進行任何處理以便於運輸之後。

據知，在實驗室試驗中且歸因於所涉及之小體積或裝載量，有時首先歸因於實驗室混合裝置底部之一些少量「流化劑」：彼等流化劑中之一些可為超塑化劑，許多並非超塑化劑。然而，即使當存在一些少量超塑化劑-「流化劑」時，如在本發明中，亦即根據上文所提供之定義，其亦無法「有效地」「處理」填料。該等超塑化劑僅僅充當流化劑，故其主要與裝載物之其他重要組分（諸如砂、礫石、混合水等）相互作用，該等組分拌和在一起，單獨維持特定時段，以便於粒子或骨材在懸浮液中流化；在此操作中，該等流化劑由恰恰需要被流化之該等骨材粒子「固定」或「消耗」。若該等流化劑未被「固定」或「消耗」，則將不存在流化。因此，該等流化劑則不再可為填料所用；即使吾人絕對完全地再次假設一些（嚴格而言，極少量）此種流化劑有相當一部分及極少量可用，則其可僅極低程度地干擾填料，亦即在任何狀況下絕對不會具有由超塑化劑產生之「有效」處理作用或「表面覆蓋」作用或「解除阻塞」作用，該等超塑化劑在本發明中於某一時刻及時間有意添加以達到「有效處理」點。簡言之，遠遠無法達到解除阻塞所必需之「臨限」或「觸發」，且在無「觸發」下，根本無法「解除阻塞」。

先前技術未曾報導可能與流化劑（另外，許多流化劑僅為塑化劑，而非超塑化劑）相關之任何改良或升級；毫無疑問，尤其在R&D實驗室中，若已注意到此種升級，則將會對其進行報導。由於從未發生「解除阻塞」之觸發作用，則此升級較簡單。

在工業規模上，吾人最普遍地不使用流化劑，或在一些例外狀況下，使用少量流化劑，且為使混合物「流化」：又「使用」流化劑使砂、礫石等流化，且流化劑不可為填料所用，且因此決不會「觸發」系統「解除阻塞」（本發明之基本部分）。

如上文所指示，該（等）填料由碳酸鈣或其摻合物製成，亦即主要為GCC或PCC或GCC摻合物或PCC摻合物或GCC與PCC之摻合物。

本發明亦關於該等「**水泥組成物**」（以上文所定義之寬泛含義）及其**用途**，以及由該等組成物得到的「**水泥元件或產品**」及其於「水泥」行業中之**用途**。

「**水泥元件或產品**」在整個申請案中意謂由該等組成物製成的各個及任何建築或構造塊件（或熟習此項技術者已知的達成任何其他工業目的的任何塊件或產品，包括使用「水泥」組成物進行離岸下水泥(cementing)或油井下水泥）。

下文將詳述此內容。

【實施方式】

在一詳細且最佳（當今「最佳模式」）之具體實例中，

該製造該等「水泥」組成物或系統之方法的特徵為（在所謂的「**預處理**」或（亦即在表 1-6 中）等效地稱為「**初始**」模式中）：

a）提供如上文定義為「碳酸鈣基填料」且下文稱為「填料」的乾碳酸鈣填料粉末；

b）將該（等）填料與有效處理量之至少一種超塑化劑混合，由此產生「經預處理之填料」；

c）將該（等）經預處理之填料引入已含有混合水或混合水組成物之捏合或混合裝置中，該組成物可能含有常規或「非干擾性」添加劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

d）視情況在步驟 c）之前或之後、較佳在之前添加諸如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之其他「非干擾性」常規添加劑或佐劑；

e）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

f）回收該「水泥」組成物。

「非干擾性」意謂不干擾或不顯著干擾該所述處理或本發明方法。

「有效時段」意謂產生均質混合物或摻合物之總時段，約為 2-15 分鐘，對於「標準」混合物或摻合物，較佳為 30-60 秒。下文將詳述此內容。

最終使用者應用之一實施例如下：若最終使用者以最終水泥組成物之中等或「標準」特性作為目標，例如在固定安裝設施等中進行最終混合，則其將使用就常規添加

劑、超塑化劑、填料等而言相對簡單且並不特別複雜或敏感的組成物；因此，最終使用者須混合相對短的時間，諸如上述35-65秒。

若與此相反，最終使用者以高級別或極HP特性作為目標，則其將使用相對更複雜之組成物及更敏感之組分，例如更敏感之填料或超塑化劑，或旨在達成特定特性的敏感常規添加劑等，且通常其將使用較少或極少混合水：因此，將需要混合更長時間，諸如上述1-3分鐘至10-15分鐘。

顯然，「工業」組成物或系統意謂「HP」品質（參見上述「自流平測試」部分）或「流體」（亦參見上文），且相比之下，「標準」最終組成物意謂「非HP」品質，亦即，參見上文，「乾性」或更可能為「塑性」。

在兩種狀況下，亦即「工業」組成物或「標準」組成物，且如本申請案中所說明，共同目的在於達成均質組成物，亦如本申請案中特別說明，參見下文「主要基本準則……最終產品必須為均質的」。

上述工作原理為熟習此項技術者所熟知且僅為達成完整性。上述涵義及實施例僅提供指導，熟習此項技術者將能夠容易地使用該指導來滿足基本「主要準則」。

吾人將瞭解，不可能提供關於任何類型之最終組成物或成分的實施例或資料，此係因為相互作用為複雜的，動力學等亦如此，但熟習此項技術者知曉彼等參數。

根據一種次佳模式，該製造該等「水泥」組成物或系統之方法的特徵為如下「混合處理」模式：

a）提供如上文所定義之乾碳酸鈣填料粉末；

b）將該（等）填料與一部分有效處理量之至少一種超塑化劑混合，由此產生經部分預處理之填料；

c）將該（等）經部分預處理之填料引入已含有混合水或混合水組成物之捏合或混合裝置中，該組成物可能含有常規添加劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

d）在步驟c）之前或期間、較佳在步驟c）期間，將剩餘的該有效處理量或比例之超塑化劑引入該捏合或混合裝置中；

e）視情況在步驟c）及d）之前或之後、較佳在之前添加諸如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之不干擾該處理之其他常規添加劑；

f）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

g）回收該「水泥」組成物。

根據另一具體實例，該製造該等「水泥」組成物或系統之方法的特徵為如下「內部處理」模式：

a）提供如上文所定義之乾碳酸鈣基填料粉末；

b）將該（等）未經處理之填料引入已含有有效處理量之至少一種超塑化劑（或在剛剛引入該（等）未經處理之填料之後接收超塑化劑）、混合水或混合水組成物的捏合或混合裝置中，該組成物可能含有常規添加劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

c）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

d）視情況在步驟 c）之前或之後、較佳在之前添加諸

如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之不干擾該處理之其他常規添加劑或佐劑；

e）回收該「水泥」組成物。

「剛剛……之後」意謂處理劑可在未經處理之填料之前或之後引入，但在第二種狀況下，其必須在填料之後快速引入，亦即，在數秒至10秒內或10秒左右，以使填料保持完全可為處理劑所用，而不會因與砂、礫石等捏合或混合而引起任何擾亂。

通常最佳的是，在進行其他步驟前，首先將諸如砂及礫石之骨材引入捏合或混合裝置中，且將其視情況與少量水及/或流化劑（參見上文）混合，。

作為處理劑，使用至少一種超塑化劑（且可能使用至少一種超塑化劑與可能存在之一些惰性量之塑化劑）。

根據處理劑之上述定義，填料所謂的處理劑由超塑化劑組成/或包含超塑化劑，或包含至少一種超塑化劑（及視情況存在之至少一種塑化劑以降低總成本），且較佳由至少一種超塑化劑及視情況存在之至少一種有效降低成本量之塑化劑組成，且最佳由一種超塑化劑及視情況存在之一種有效降低成本量之塑化劑組成。

超塑化劑為熟知試劑，且最佳選自以下產品或家族及其摻合物：

聚羧酸酯、聚羧酸酯醚，或由磺化萘縮合物或磺化三聚氰胺甲醛製造之非較佳產品。熟習此項技術者瞭解此等產品，其另外揭示於如上文所述之先前技術中。

在本發明中，最佳模式處理劑（產品A及產品B）似乎屬於聚羧酸酯醚配方之超塑化劑家族。

應注意，表A中之產品代碼A至K為待特性化之填料，而非與上述較佳處理劑A及B（超塑化劑）產生混淆。

「有效時段」在此處意謂：如熟習此項技術者所知，對於標準組成物，為約35-65秒之時段；及對於更「工業」、亦即更複雜及/或更敏感之組成物，為1-3分鐘至10-15分鐘。

對於「標準」組成物，一實施例可為對於礫石及砂之捏合時間為10-15-20秒（乾式捏合或混合較佳），對於水硬性黏合劑及未經處理填料之捏合或混合則為10秒，對於與處理劑及混合水之捏合或混合（此為所謂的「內部處理模式」）則為10-15秒，對於與最終「常規添加劑」之最終捏合或混合則為5-15秒。

該「混合時段」之主要及基本準則為最終產品必須為均質的，且處理劑不會被吸收或吸附於砂或礫石上，或可能發生之程度極小。

塑化劑（當與超塑化劑一起存在時）之「有效量」在本申請案中意謂塑化劑能夠降低處理成本，而不會負面地干擾系統及亦即填料特性（亦即在表面活性及反應性方面）之量或比例；上述準則適用於「惰性添加劑」。

「包含」在此處意謂該等處理劑基本上或完全由所定義之超塑化劑組成，且可含有所說明之降低成本有效量之至少一種塑化劑，且亦可含有適用於預期最終應用之惰性添

加劑，諸如熟習此項技術者絕對已知之消泡劑、延遲劑、促進劑等。

具有惰性性質之常用添加劑可在熟習此項技術者已知之注入點處添加，如早先所述。

混合或捏合裝置可依分批模式、半連續模式或連續模式操作，該等改適處於一般技術者易達成之範圍內。

實際上，已驚訝地發現，先前僅用作「流化劑」之該（等）超塑化劑能夠使填料自中等等級且有時自低等等級升級至HP等級。

用於填料預處理及處理之超塑化劑的劑量

在最終使用者位置處，以乾重/乾重計，超塑化劑之劑量在0.3至3 kg/100 kg水泥、較佳0.8至1.2 kg/100 kg水泥之範圍內。

在實驗室條件下，上述比例在0.05重量%至0.1重量%碳酸鹽（乾重）之範圍內，亦即，以乾重/乾重計，0.1至0.3 kg/100 kg水泥。

在實驗室條件下，為建立表A，吾人使用以乾重/乾重計0.8至1.1 kg/100 kg水泥。

在最終使用者位置處，以乾重計，超塑化劑/塑化劑之比率可為100/0至95/5-90/10，較佳不低於85/15。

本發明亦關於該等水泥（以上文所提供之寬泛含義為水泥、水泥質組成物、灰泥、混凝土）組成物（或系統）：

-本身，因為該等組成物因其物理結構及其特性而可與先前技術之類似組成物相區分，

-或如由上述本發明方法製造；

及關於彼等水泥系統或組成物用於製造混凝土元件之用途，

及最終關於水泥元件，

-本身，因為其出於與組成物相同之原因而可加以區分，

-及如藉由使用該等組成物製造；

以及關於

-如由本發明之預處理方法預處理的碳酸鈣基填料。

另一目的顯然在於滿足客戶需求，亦即，在具成本效益之劑量下，「餅狀物」或「錐形物」之直徑大於250 mm，最佳為300 mm，或甚至更佳大於300 mm。

視填料來源而定，一些含填料組成物滿足彼需求。此可容易且快速地由熟習此項技術者藉由進行錐-板測試而瞭解。

因此，此測試可區分填料且鑒於最終使用者所需之最終特性來選擇表現最佳之填料及甚至表現最佳之超塑化劑。

許多組成物不滿足彼需求，某些遠遠不滿足。

通常(先前技術之方法)，對未經處理之填料進行測試。

在本申請案中，超塑化劑在特定的本發明方法中用作填料之處理劑。

因此，本發明之另一目的在於使中等或低等品質之含填料水泥/灰泥/混凝土（簡稱「水泥」）組成物或系統升級至HP（或高效能）組成物，此係藉由向混合/捏合裝置中引

入該（等）超塑化劑及視情況存在之（參見上文）至少一種降低成本有效量之塑化劑以改良填料特性且因此改良總體組成物之特性而達成。

塑化劑較佳選自上文所列者。

彼等家族為熟習此項技術者極為熟知。本發明者之成就既非發現彼等家族，亦非其在先前技術之普通意義上作為超塑化劑之用途，而在於發現吾人可藉由用該等物質處理碳酸鈣基填料來廣泛升級水泥填料（且因此升級水泥組成物）。

已注意到，某些組成物在錐形物直徑（「自流平測試」）、黏著性等方面太差以致於無法升級；此展示了本發明任務之困難性。

一些組成物僅可藉由添加大比例之根據本發明使用之超塑化劑而升級，且甚至在該等狀況下，可匹配直徑需求，但「餅狀物」或「錐形物」在稠度方面仍保持較黏且稠密，此意謂如下結果：儘管「餅狀物」直徑恰當，但組成物仍無法視為升級至HP混凝土組成物。

必需記住，對於可接受作為HP組成物或自低等或中等品質升級至HP品質之混凝土組成物或系統，須同時滿足兩個特徵：

-「餅狀物」或錐形物之直徑必須大於約250 mm，或較佳大於300 mm，或甚至更佳大於350 mm，且

-「餅狀物」或錐形物在稠度方面必須不黏或不稠密。

此為本發明欲克服之極艱難挑戰的另一量度，且為本

發明達到當前技術狀況之極高科技輸入的另一量度。

如自附表A可見，「不良」填料由於其從未滿足兩個特徵而無法升級。

此對於一些「中等」填料，諸如產品D、B、G、I及K而言亦為實情，該等填料在例如4g劑量下可展示良好流動性，但具有較差態樣或處理特性。

藉助於表A及上文與下文之說明，熟習此項技術者將能夠區分可由本發明升級之填料與無法升級之填料（按照表A之測試，視為「低等」）。

為達成此等目的，熟習此項技術者首先記住某種水/水泥比率與組成物之可加工性直接相關聯，且亦必須發展最終產品之高效能品質，諸如高效能或「工業」級凝固特性、乾燥特性、機械強度（亦即抗壓強度）等。

如上文所指出，本發明首先依賴於由一或多種超塑化劑（視情況與一或多種塑化劑混合）對$CaCO_3$基填料進行表面處理。塑化劑之量將易於由熟習此項技術者以不干擾總體處理之具成本效益之有效量計算，參見上文。

兩種超塑化劑產品提供最佳結果。其為如上文所提及至申請日為止的「最佳模式」（聚羧酸酯醚家族之產品A及B）。

極令人驚訝地注意到，當使用本發明時，$CaCO_3$填料之超塑化劑處理劑的比例低至0.03%或0.05%至0.1%即足夠。完全令人驚訝地注意到，該等極少量之處理劑即使對於中等至不良填料而言亦能夠升級至HP品質。

許多該等塑化劑、超塑化劑或流化劑為已知的，諸如CHRYSO專利EP 0 663 892中所述。

已成功測試其他產品，作為可在本發明方法中用於進行碳酸鹽填料之表面處理的超塑化劑，諸如上文引用之EP專利中所述之CHRYSO™產品，諸如PREMIA 196™，或來自Mappei™之NRG 100。

可在熟習此項技術者已知之地點，例如與水一起或在添加超塑化劑之後，常規地添加一些常用添加劑，諸如輸氣劑、緩凝劑或促凝劑等。

關於水泥及填料「粉末」，可首先添加水泥，接著添加填料，或顛倒次序，或其可以預混物形式一起引入。

然而，較佳以預混物形式一起引入水泥及填料，以較佳確保兩種粉末將與水均勻混合且經水濕潤。

以上為分批模式。

吾人亦可考慮連續模式，諸如以上述次序之一進行添加，例如在配備有無限螺旋（endless screw）之捏合或混合裝置中（在沿著設備長度之多個點處添加），可能在某個（一些）點處添加預混物；或作為另一實施例，在一系列連續捏合或混合裝置中，亦可能在一個裝置中添加預混物。熟習此項技術者將顯而易知，若僅有必需之空間及投資，則尤其後一選項（若干捏合或混合裝置）具有眾多缺點。

分批模式較佳且將在下文提及。

鑒於最終使用者實施之可用設備且藉助於本申請案所附之以下表格及圖式，常規測試可幫助熟習此項技術者作

出最適當選擇。

表1、表2及表3與圖1、圖2、圖3：

在表1、表2及表3與圖1、圖2及圖3中，已使用「中等」填料，其在「錐形物測試」中在不使用處理劑（左欄）下得到170 mm之直徑；及產生「餅狀物」，其態樣在自流平過程之後在同等指示之處理劑劑量下指示（劑量以乾處理劑重量/乾 $CaCO_3$ 重量%表示）。如上文所論述，170 mm遠遠不足。

表1及圖1對應於在諸如相應表格中所表示之劑量下用上文所述之超塑化劑A進行的表面處理。

表2及圖2對應於在諸如相應表格中所表示之劑量下用上文所述之超塑化劑B進行的表面處理。

表3及圖3對應於在諸如相應表格中所表示之劑量下由產品NRG 100進行的表面處理。

	「中等」填料								
測試N°	2312/B	2312/B1	2312/B2	2312/B3	2312/B10	2312/B11	2248/1	2312/B12	2312/B21
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	初始	Lödige 3分鐘
處理劑	無	A	A	A	A	A	A	A	A
處理劑劑量 - 劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.5%	0.025%	0.05%	0.1%	0.5%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	170 mm	238 mm	306 mm	477 mm	280 mm	308 mm	442 mm	451 mm	435 mm
結果	D1	C1	B1	A1	C1	B1	A1	A1	A1
視覺態樣	塑性態樣，但不展佈	均質態樣	塑性態樣	液體//快速展佈	均質態樣	塑性態樣	流體	流體	流體

表 1

	「中等」填料								
測試N°	2312/B	2312/B4	2312/B5	2312/B6	2312/B13	2312/B14	2312/B15	2312/B16	2312/B22
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	初始	Lödige 5分鐘
處理劑	無	B	B	B	B	B	B	B	B
處理劑劑量 - 劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.5%	0.025%	0.05%	0.1%	0.5%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	170 mm	335 mm	395 mm	457 mm	382 mm	390 mm	425 mm	441 mm	437 mm
結果	D1	B1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
視覺態樣	塑性態樣，但不展佈	塑性態樣	流體	液體//快速展佈	流體	流體	流體	流體	流體

表 2

	「中等」填料								
測試N°	2312/B	2312/B7	2312/B8	2312/B9	2312/B17	2312/B18	2312/B19	2312/B20	2312/B23
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	初始	Lödige 5分鐘
處理劑	無	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100
處理劑劑量 - 劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.5%	0.025%	0.05%	0.1%	0.5%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	170 mm	220 mm	383 mm	465 mm	328 mm	413 mm	432 mm	451 mm	435 mm
結果	D1	C1	A1	A1	B1	A1	A1	A1	A1
視覺態樣	塑性態樣，但不展佈	均質態樣	流體	液體//快速展佈	塑性態樣	流體	流體	流體	流體

表 3

在圖 1 至圖 3 之三個曲線中，對應於在所有其他成分之後添加超塑化劑的曲線（比較性非較佳模式）以「菱形」標記（表格中之「後增補模式」），而本發明之「預處理模式」或「初始」（預處理之實驗室型式）曲線以「正方形」標記（表格中之「初始模式」）。

表格中之「三角形」為對應於在將填料引入捏合或混合裝置之前，在 3 分鐘或 5 分鐘期間於外部混合裝置（如例如 LODIGUE）中對填料進行 100%預處理的孤立點（表格中之右欄，對於在僅 0.1%劑量下在錐形物測試中之「餅狀物」為 435 mm、437 mm 及 435 mm）。

該「三角形」有時難以在圖 1-6 上注意到，因為其與正方形及/或菱形重疊。圖 1 至圖 6 已分成圖 1a 至圖 6a（曲線）及圖 1b 至圖 6b（比例放大之示意圖，其展示重疊標記之近似位置）。

預期，為處理較粗糙填料，佐劑之量必須高得多或顯著較高。令人相當驚訝的是，發生相反情況，亦即，諸如 0.03-0.05%至 0.1-0.5%之比例相當有效。

吾人在圖 1 及圖 2 之曲線上（及自相應表 1 及表 2 中之%值）驚訝地注意到，在約 0.12%處出現「平台」，由此併入超過約 0.1%之佐劑為無效的。

因此，最佳範圍為 0.1%-0.12%。

應注意，對曲線下部（亦即與用 B 處理相關之部分）的研究顯示，明顯技術效果在 0.03-0.05%處出現：吾人可注意到直徑（稠度）急劇增加且此表示臨限劑量（範圍下

限），在此劑量下達到250-300 mm之自流平（「餅狀物」或錐形物自流平）需求。

關於表3及圖3，吾人可觀察到「初始模式」曲線與圖1及圖2之曲線極為類似，亦即在約0.1-0.12%-0.20%之後出現極明顯「平台」，且朝向較低劑量方向之稠度出現類似急劇增加，而「後增補」模式曲線在低劑量下展示類似行為，但（在超過約0.05%下）展示有規律而較緩慢的增加。對於彼超塑化劑A，吾人可觀察到「初始模式」方法中之適用劑量範圍為0.05%（對應於300 mm稠度）至0.1-0.12%-0.20%（開始出現明顯「平台」，如曲線1及曲線2中）；相比之下，對於「後增補模式」曲線，較低劑量臨限值大致相同（兩個曲線在約300 mm處重疊），同時必需添加約0.3%產品NRG 100以達到約425 mm，與預處理曲線之約0.1%或Lödige點相對比。

然而，吾人可觀察到對於本發明方法中所用之約0.1-0.12-0.15%處理劑A，「初始模式」曲線可在450 mm處達到平台；而對於相同%（及對於「初始模式」曲線），B及NRG 100在約425 mm處達到平台。

因此，吾人可稱，視曲線及所要稠度值（mm）而定，技術效果在高於0.02-0.03-0.05%超塑化劑/水泥（乾）重量下出現，在此點處佐劑比例可使系統解除阻塞；此為解除阻塞點（UNblocking point）。此「解除阻塞點」可能為本發明方法之意想不到之效果的關鍵。因此，又視佐劑及所要稠度值而定，且對於此填料，吾人可自該「解除阻塞」點

推論出最佳比例為約 0.08-0.1-0.12-0.15%（因為此後出現「平台」，由此無需添加更多昂貴佐劑，例如無需達到0.5%），且最佳使用「**初始模式或「預處理」方法**」，其為如下方法：將超塑化劑佐劑與填料一起（或與填料在相同添加點）添加（亦即，首先在如已知 LODIGE 混合裝置之獨立設備中用超塑化劑佐劑對填料進行預處理（但並無實際較佳結果，參見上文之「三角形」點））；或將超塑化劑（及視情況存在之降低成本量之塑化劑）連同填料一起添加，因為自圖 1、圖 2 及圖 3 可見，「初始模式」或「預處理」曲線始終優於「後增補模式」曲線（其為在所有主要成分之後，包括在填料之後添加處理劑之情況）。

添加超過最佳 0.1-0.12-0.15%之佐劑/水泥可能甚為冒險，因為將存在過多佐劑且因此自由聚合物（其為自由佐劑）將殘留於系統中。該過量佐劑（自由聚合物）可與水泥、與其他添加劑等相互作用，且將可能使系統失衡。

表 4、表 5、表 6 與圖 4、圖 5 圖 6：

原理及程序與表 1-3 及相應圖 1-3 相同。

吾人附上表 4、表 5 及表 6（對應於圖 4、圖 5 及圖 6），其表示與上文相同、但使用不同填料之試驗，此時在錐形物測試中展示極佳行為，未經處理已達 288 mm 直徑，且無黏性、不稠密且極具流動性之自流平錐形物或「餅狀物」。

	「HP」填料							
測試N°	2312/A	2312/A1	2312/A2	2312/A3	2312/A10	2312/A11	2239/3b	2312/A17
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	Lödige 3分鐘
處理劑	無	A	A	A	A	A	A	A
處理劑劑量-劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.1%	0.025%	0.05%	0.1%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	288 mm	237 mm	335 mm	406 mm	383 mm	403 mm	401 mm	415 mm
結果	B1	C1	B1	A1	A1	A1	A1	A1
視覺態樣	緊密//黏性	均質//緊密	塑性態樣	流體	流體	流體	恰當展佈//凝固//塑性態樣	流體，但凝固

表 4

	「HP」填料							
測試N°	2312/A	2312/A4	2312/A5	2312/A6	2312/A12	2312/A13	2239/9	2312/A18
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	Lödige 3 分鐘
處理劑	無	B	B	B	B	B	B	B
處理劑劑量 - 劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.1%	0.025%	0.05%	0.1%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	288 mm	190 mm	334 mm	417 mm	394 mm	413 mm	415 mm	425 mm
結果	B1	D1	B1	A1	A1	A1	A1	A1
視覺態樣	緊密//黏性	緩慢展佈	塑性態樣	流體	流體	流體，但凝固	流體	流體，但凝固

表 5

	「HP」填料							
測試N°	2312/A	2312/A7	2312/A8	2312/A9	2312/A14	2312/A15	2312/A16	2312/A19
處理模式	無	後增補	後增補	後增補	初始	初始	初始	Lödige 3分鐘
處理劑	無	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100	NRG100
處理劑劑量 - 劑量單位=乾處理劑重量/乾碳酸鈣重量	×	0.025%	0.05%	0.1%	0.025%	0.05%	0.1%	0.1%
「餅狀物」=在自流平錐形物測試中得到的直徑	288 mm	235 mm	361 mm	426 mm	367 mm	400 mm	414 mm	418 mm
結果	B1	C1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
視覺態樣	緊密//黏性	均質態樣	恰當展佈//緊密	流體//緊密//凝固	恰當展佈//緊密	恰當展佈//緊密	恰當展佈//緊密//凝固	流體，但凝固

表 6

如可見，在對應於兩種不同方法之曲線之間，對於「良好或HP」填料之種類存在顯著差異。

然而，對於兩種類型之曲線可見，在約0.1%超塑化劑佐劑/乾水泥下存在最佳上限，而在此，佐劑A表現亦稍不同於B及NRG 100。

如上文所述，然而，必須記住須同時滿足兩種特性以產生HP或工業品質系統：

- 高稠度，亦即，粗略而言，如經由自流平測試可見之高流動性/可加工性，亦即直徑大於約250-300 mm或較佳大於320-350 mm（及孔隙率極小之密實度或密度）；及同時

- 在無傾析下，無黏性、不「稠密」（亦即，易於「處理」）、非「塑性」（且顯然非「乾性」）之產品。

此可自上述六個表格中觀察到。

舉例而言，在表1及表2中（中等（170 mm）填料 ＋A或B超塑化劑），吾人可觀察到：

- 測試2312/B1與2312/B4，均為「後增補模式」：使用0.025%佐劑，得到的系統僅對於2312/B4在直徑方面較好（335 mm），而次於0.05%之劑量（395 mm）；但B4形成不可用產品，因為其具有「塑性態樣」：不滿足第二條件，而B5為「流體」且可用。相比之下，B1在0.05%下具有均質態樣，但僅展示238 mm特徵，此不足夠。

- 測試2312 B10（「初始」，亦即「預處理模式」）及B13（亦為初始模式）：對於相同劑量0.025%之產品B，表2得到較佳直徑，但首要得到「流體」產品，而B10僅形成均

質產品。在相同劑量下，使用產品B之B4得到塑性產品。

在表2之「初始模式」測試B13至B16中，吾人注意到所有系統皆為流體，且差異在於直徑（稠度）隨劑量而增加。

LODIGE：若吾人在0.1%之劑量下比較2312/B21（在LODIGE裝置中使用預混物），且若吾人在0.1%之相同劑量下與不使用LODIGE之初始模式（亦即2248/1（表1））相比較，則可觀察到，兩者均為流體且LODIGE得到稍小直徑（435 mm相對於442 mm），其顯然不會證實使用額外設備LODIGE為恰當的。

因此，「初始」或「預處理」模式最佳藉由「同時」，亦即就位置及時間而言在極接近之添加點引入填料及處理劑來進行。

可如上文分析各表格及曲線，且熟習此項技術者將能夠使用彼等眾多資料、使用多個參數、不同超塑化劑、兩種不同類型之填料（一種為未經處理之170 mm稠度之中等填料，另一種為未經處理之280 mm稠度之HP填料）及兩種方法模式來根據上述參數、其特定需要或需求「建立」其自身系統。

「混合處理」測試：

已藉由重複表1之測試2248/1（處理劑量0.1%）來進行實驗室測試，但已對填料進行如下處理：將50%（0.05%）有效量之超塑化劑A添加至全部量之填料（GCC「中等」品質）中且在實驗室混合器中混合兩種產品，接著將剩餘

50%之超塑化劑快速引入捏合或混合裝置中，接著在5秒後引入在外部由首批50%之超塑化劑A處理之填料。自流平測試中之直徑為392 mm，且態樣為「流體」；因此，吾人可認為混合處理在直徑方面稍差，但顯然為本發明之一部分。

因此，根據所有上述測試及曲線以及本申請案中提供之一般資訊，超塑化劑（及視情況存在之降低成本量之塑化劑）之整個添加範圍可定義為：

0.02-0.03-0.05%至0.08-0.1-0.12-0.15%佐劑/水泥乾重，

此易由熟習此項技術者作調整。

吾人可見，本發明之所有目的（其為現代工業之需要及需求）得到滿足：

- 在低劑量下（由此在低成本下），由至少一種上文所述之佐劑進行表面處理，

- 無需使用額外設備，

- 中等至不良表現之填料（在先前技術中遭棄或在不合理之成本及投資下處理）可容易升級至能夠與其他常用成分一起成形之HP填料，

- 水泥或灰泥或混凝土組成物或系統，

-「工業」級，具有高至極高稠度，在自流平標準化測試中大於250 mm、300 mm或甚至大於350 mm；高至極高密實度（密度）；最終產品中具有高至極高乾物質%，最終完備系統中之乾物質為87重量%至95重量%，

- 不僅向熟習此項技術者提供滿足最嚴格且最新之工

業需要的可能性，而且得到首次展現特性之「規律性」（亦即可預測性）的產品。

「規律性」為儘管工業上需要，但在先前技術中遠未達成的新穎特性；咸信，在不受理論約束下，方法步驟及所用超塑化劑促成此「規律性」。

藉由調整上述表面處理產品A及B之劑量，或藉由選擇如上文所述之其他產品且使用上文所述之測試法調整劑量以確保特性保持恆定（稱為「規律性」），有可能追蹤「規律性」。

應用

應用為通常使用上文所述之水泥、灰泥或混凝土組成物或系統之所有方面。

水泥產品

水泥產品為已知在建築行業或任何其他行業中以熟知方式由上述水泥、灰泥或混凝土組成物製造的產品或元件。

【圖式簡單說明】

圖1對應於以超塑化劑A進行的表面處理。

圖2對應於以超塑化劑B進行的表面處理。

圖3對應於以產品NRG 100進行的表面處理。

圖4對應於以超塑化劑A及不同填料進行的表面處理。

圖5對應於以超塑化劑B及不同填料進行的表面處理。

圖6對應於以產品NRG 100及不同填料進行的表面處理。

【主要元件說明】

無

201210984

100年11月23日修正替換頁

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：100130070

※申請日：　　※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

含有經超塑化劑（預）處理之碳酸鈣基填料之水泥、灰泥、混凝土組成物的方法，所得到的組成物及水泥產品及其應用 Process for the preparation of cement, mortars, concrete

compositions containing a calcium carbonate-based filler (pre)-treated with a superplasticizer, compositions and cement products obtained and their applications

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造一般已知類型之水泥/灰泥/混凝土（簡稱：「水泥」）組成物或系統（下文簡稱為「水泥」組成物或系統）之方法，其中填料包含「碳酸鈣基填料」或由「碳酸鈣基填料」組成，該方法包含至少一個如下步驟：用有效處理量之至少一種由超塑化劑組成或包含超塑化劑之處理劑處理該（等）填料。本發明之主要目的在於建立一種旨在提供改良之「高效能」流體水泥或灰泥或混凝土系統或組成物之方法，該等系統或組成物具有改良之密實度、改良之流動性，且總而言之，最終系統之特性具有明確改良之「可加工性」及「規律性」。本發明亦關於一種用於「水泥」組成物之填料，其特徵為若該填料由碳酸

鈣基填料或其摻合物組成或包含碳酸鈣基填料或其摻合物，則其經「有效量」之至少一種超塑化劑預處理。

三、英文發明摘要：

The invention concerns a PROCESS for the preparation of cement / mortar / concrete (for simplicity: "cement") compositions or systems, (hereafter "cement" compositions or systems for simplicity), of a general known type, in which the filler(s) is/are comprising or consist of "calcium carbonate - based filler(s)", comprising at least one step where the said filler(s) is / are treated with an efficient treating amount of at least one treating agent consisting of or comprising superplastifier(s). The main purpose of this invention is to build a process aimed at providing improved, "High performance", FLUID, cement or mortars or concrete systems or compositions having an improved compacity, an improved flowability, and globally speaking a definitely improved "workability", and "regularity" of the properties of the final systems. The present invention also concerns a filler for "cement" compositions, characterized in that if consists of, or comprises, a calcium-carbonate-based filler or blends of same, pre-treated with an "efficient amount" of at least one superplastifier.

七、申請專利範圍：

1.一種製造含有填料之一般已知類型之水泥/灰泥/混凝土（簡稱：「水泥」）組成物或系統（下文簡稱為「水泥」組成物或系統）之方法，其中該（等）填料係由「碳酸鈣基填料」組成，其特徵為該方法包含至少一個如下步驟：用有效處理量之至少一種由超塑化劑組成之處理劑及視情況存在之降低成本有效量之至少一種塑化劑及視情況存在之輸氣劑、消泡劑、緩凝劑或促凝劑處理該（等）填料。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該（等）填料在引入捏合或混合裝置之前進行有效處理（「**預處理**」，**亦稱為**「**初始**」），諸如在外部混合實驗室設備中或在工業規模上於工業裝置中。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該（等）填料在已引入捏合或混合裝置之後進行有效處理（「內部處理」），其中該（等）填料及有效量之該（等）處理劑係同時或以使該（等）填料及該有效量之該（等）處理劑各別地、但在極接近之位置及時間引入之方式引入該捏合或混合裝置中。

4.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該（等）填料在引入捏合或混合裝置之前部分地進行有效處理（「部分預處理」）且在以預處理狀態引入該混合或嗑合裝置之後部分地進行有效處理，總共兩個部分處理就處理或表面覆蓋而言為「有效的」（「**混合處理**」），其中第二部分或量之該（等）處理劑與該（等）經預處理之填料係同時或以使該

（等）經預處理之填料及該第二部分之該（等）處理劑各別地、但在極接近之位置及時間引入之方式引入該捏合或混合裝置中。

5.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該（等）填料之一部分如申請專利範圍第2項所述進行有效預處理且該等填料之第二部分如申請專利範圍第3項所述在捏合或混合裝置內部進行有效處理。

6.如申請專利範圍第4項及第5項之方法，其特徵為相應量或比例之處理超塑化劑直接添加至該捏合或混合裝置中以進行該第二部分處理。

7.如申請專利範圍第1項至第5項中任一項之方法，其特徵為至少一部分有效量之處理超塑化劑或該有效量之全部與該（等）填料在通向該捏合或混合裝置之稱重裝置上混合。

8.如申請專利範圍第6項之方法，其特徵為至少一部分有效量之處理超塑化劑或該有效量之全部與該（等）填料在通向該捏合或混合裝置之稱重裝置上混合。

9.如申請專利範圍第1項至第5項中任一項之方法，其特徵為該（等）填料由碳酸鈣或其摻合物製成，亦即主要為GCC或PCC或GCC摻合物或PCC摻合物或GCC與PCC之摻合物。

10.如申請專利範圍第8項之方法，其特徵為該（等）填料由碳酸鈣或其摻合物製成，亦即主要為GCC或PCC或GCC摻合物或PCC摻合物或GCC與PCC之摻合物。

11.如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其特徵為（在所謂的「預處理」模式中）：

a）提供如上述申請專利範圍第9項所定義之乾碳酸鈣填料粉末；

b）將該（等）填料與有效量之至少一種超塑化劑混合，由此產生經預處理之填料；

c）將該（等）經預處理之填料引入已含有混合水或混合水組成物之捏合或混合裝置中，該組成物可能含有常規或「非干擾性」添加劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

d）視情況在該步驟 c）之前或之後、較佳在之前添加諸如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之不干擾該處理之輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑或佐劑；

e）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

f）回收該「水泥」組成物。

12.如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其特徵為如下「內部處理」模式：

a）提供如上述申請專利範圍第9項所定義之乾碳酸鈣基填料粉末；

b）將該（等）未經處理之填料引入已含有有效量之至少一種超塑化劑（或在剛剛引入該（等）未經處理之填料之後接收超塑化劑）、混合水或混合水組成物的捏合或混合裝置中，該組成物可能含有輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

c）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

d）視情況在該步驟 c）之前或之後、較佳在之前添加諸如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之不干擾該處理之輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑或佐劑；

e）回收該「水泥」組成物。

13.如申請專利範圍第 1 項或第 3 項之方法，其特徵為如下「混合處理」模式：

a）提供如上述申請專利範圍第 9 項所定義之乾碳酸鈣填料粉末；

b）將該（等）填料與一部分有效處理量之至少一種超塑化劑混合，由此產生經部分預處理之填料；

c）將該（等）經部分預處理之填料引入已含有混合水或混合水組成物之捏合或混合裝置中，該組成物可能含有輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑（「混合水組成物」）（下文簡稱為「混合水」）；

d）在步驟 c）之前或期間、較佳在步驟 c）期間，將剩餘有效量或比例之該（等）超塑化劑引入該捏合或混合裝置中；

e）視情況在該等步驟 c）及 d）之前或之後、較佳在之前添加諸如砂及/或礫石之骨材，及可能存在之不干擾該處理之輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑或佐劑；

f）在有效時段期間捏合或混合該裝載物；

g）回收該「水泥」組成物。

14.如申請專利範圍第 3 項至第 5 項中任一項之方法，

其特徵為在進行其他步驟前，首先將諸如砂及礫石之骨材引入該捏合或混合裝置中，且將其視情況與少量水及/或流化劑混合。

15.如申請專利範圍第9項之方法，其特徵為在進行其他步驟前，首先將諸如砂及礫石之骨材引入該捏合或混合裝置中，且將其視情況與少量水及/或流化劑混合。

16.如申請專利範圍第3項至第5項中任一項之方法，其特徵為在將該（等）經預處理、經部分預處理或未經處理之填料引入該捏合或混合裝置之前，該捏合或混合裝置含有有效量之「流化劑」，其可含有超塑化劑。

17.如申請專利範圍第10項之方法，其特徵為在將該（等）經預處理、經部分預處理或未經處理之填料引入該捏合或混合裝置之前，該捏合或混合裝置含有有效量之「流化劑」，其可含有超塑化劑。

18.如申請專利範圍第1項至第5項中任一項之方法，其特徵為使用至少一種超塑化劑或至少一種超塑化劑與有效惰性量之塑化劑作為填料處理劑，其中該處理劑基本上或完全由超塑化劑組成，且可含有降低成本有效量之至少一種塑化劑，且亦可含有惰性添加劑，諸如消泡劑、延遲劑、促進劑。

19.如申請專利範圍第17項之方法，其特徵為使用至少一種超塑化劑或至少一種超塑化劑與有效惰性量之塑化劑作為填料處理劑，其中該處理劑基本上或完全由超塑化劑組成，且可含有降低成本有效量之至少一種塑化劑，且亦

可含有惰性添加劑，諸如消泡劑、延遲劑、促進劑。

20.如申請專利範圍第18項之方法，其特徵為該（等）超塑化劑選自以下產品或家族及其摻合物：

聚羧酸酯、聚羧酸酯醚，或由磺化萘縮合物或磺化三聚氰胺甲醛製造之非較佳產品。

21.如申請專利範圍第1項至第5項中任一項之方法，其特徵為該捏合或混合「有效時段」對於標準組成物，為約35-65秒之時段；及對於更「工業」、亦即更複雜及/或更敏感之組成物，為1-3分鐘至10-15分鐘。

22.如申請專利範圍第15項之方法，其特徵為該捏合或混合「有效時段」對於標準組成物，為約35-65秒之時段；及對於更「工業」、亦即更複雜及/或更敏感之組成物，為1-3分鐘至10-15分鐘。

23.如申請專利範圍第17項之方法，其特徵為該捏合或混合「有效時段」對於標準組成物，為約35-65秒之時段；及對於更「工業」、亦即更複雜及/或更敏感之組成物，為1-3分鐘至10-15分鐘。

24.如申請專利範圍第19項之方法，其特徵為該捏合或混合「有效時段」對於標準組成物，為約35-65秒之時段；及對於更「工業」、亦即更複雜及/或更敏感之組成物，為1-3分鐘至10-15分鐘。

25.如申請專利範圍第20項之方法，其特徵為該捏合或混合「有效時段」對於標準組成物，為約35-65秒之時段；及對於更「工業」、亦即更複雜及/或更敏感之組成物，為

1-3分鐘至10-15分鐘。

26.如申請專利範圍第21項之方法，其特徵為對於「標準」組成物，混合時間對於礫石及砂為10-15-20秒（乾式捏合或混合較佳），對於水硬性黏合劑及未經處理填料之混合則為10秒，對於與處理劑及混合水之混合（此為所謂的「內部處理模式」）則為10-15秒，對於與最終輸氣劑、緩凝劑、促凝劑、消泡劑之最終捏合或混合則為5-15秒。

27.如申請專利範圍第1項至第5項中任一項之方法，其特徵為該「超塑化劑之有效量」為個別填料粒子之表面、或其至少80%、較佳該等表面之90%經該至少一種超塑化劑「覆蓋」的量。

28.如申請專利範圍第3項至第5項中任一項之方法，其特徵為塑化劑（當與該超塑化劑一起存在時）之該「有效量」為塑化劑能夠降低處理成本且不會負面地干擾該系統及亦即該（等）填料特性（亦即在表面活性及反應性方面）的量或比例。

29.如申請專利範圍第15項之方法，其特徵為塑化劑（當與該超塑化劑一起存在時）之該「有效量」為塑化劑能夠降低處理成本且不會負面地干擾該系統及亦即該（等）填料特性（亦即在表面活性及反應性方面）的量或比例。

30.如申請專利範圍第17項之方法，其特徵為塑化劑（當與該超塑化劑一起存在時）之該「有效量」為塑化劑能夠降低處理成本且不會負面地干擾該系統及亦即該（等）填料特性（亦即在表面活性及反應性方面）的量或比例。

31.如申請專利範圍第 20 項之方法，其特徵為塑化劑（當與該超塑化劑一起存在時）之該「有效量」為塑化劑能夠降低處理成本且不會負面地干擾該系統及亦即該（等）填料特性（亦即在表面活性及反應性方面）的量或比例。

32.如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之方法，其特徵為該混合或捏合步驟可依分批模式、半連續模式或連續模式操作。

33.如申請專利範圍第 15 項之方法，其特徵為該混合或捏合步驟可依分批模式、半連續模式或連續模式操作。

34.如申請專利範圍第 17 項之方法，其特徵為該混合或捏合步驟可依分批模式、半連續模式或連續模式操作。

35.如申請專利範圍第 20 項之方法，其特徵為該混合或捏合步驟可依分批模式、半連續模式或連續模式操作。

36.如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之方法，其特徵為超塑化劑之劑量在 0.3 至 3 kg/100 kg 水泥、較佳 0.8 至 1.2 kg/100 kg 水泥之範圍內。

37.如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之方法，其特徵為超塑化劑之劑量在碳酸鹽（乾重）之 0.05 重量%至 0.1 重量%之範圍內，亦即 0.1 至 0.3 kg/100 kg 水泥。

38.如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之方法，其特徵為超塑化劑之比例高於 0.02-0.03-0.05%超塑化劑/水泥（乾）重量，且最佳比例為約 0.08-0.1-0.12-0.15%超塑化劑/水泥乾重。

39.如申請專利範圍第 3 項至第 5 項中任一項之方法，

其特徵為超塑化劑/塑化劑之比率在100/0至10/90-90/10、較佳5/95-95/5之範圍內。

40.一種用於「水泥」組成物之填料，其特徵為若該填料由碳酸鈣基填料或其摻合物組成或包含碳酸鈣基填料或其摻合物，則其如申請專利範圍第1項至第39項中任一項所述經「有效量」之至少一種超塑化劑預處理。

41.一種水泥、灰泥或混凝土組成物，其特徵為該等組成物已由如申請專利範圍第1項至第39項中任一項之方法或用如申請專利範圍第40項之填料製造。

42.一種如申請專利範圍第1項至第39項中任一項之方法或組成物或如申請專利範圍第40項之填料的應用，其係用於使用上文所述之水泥、灰泥或混凝土組成物或系統之工業領域中，亦即建築或構造行業中。

43.一種水泥產品或元件，其特徵為該等水泥產品或元件係由如上述申請專利範圍之上述水泥、灰泥或混凝土組成物或如申請專利範圍第40項之填料製造，其係用於建築或構造行業或離岸下水泥(cementing)或油井下水泥或任何其他行業中。

八、圖式：

(如次頁)

其特徵為超塑化劑/塑化劑之比率在100/0至10/90-90/10、較佳5/95-95/5之範圍內。

40.一種用於「水泥」組成物之填料，其特徵為若該填料由碳酸鈣基填料或其摻合物組成或包含碳酸鈣基填料或其摻合物，則其如申請專利範圍第1項至第39項中任一項所述經「有效量」之至少一種超塑化劑預處理。

41.一種水泥、灰泥或混凝土組成物，其特徵為該等組成物已由如申請專利範圍第1項至第39項中任一項之方法或用如申請專利範圍第40項之填料製造。

42.一種如申請專利範圍第1項至第39項中任一項之方法或組成物或如申請專利範圍第40項之填料的應用，其係用於使用上文所述之水泥、灰泥或混凝土組成物或系統之工業領域中，亦即建築或構造行業中。

43.一種水泥產品或元件，其特徵為該等水泥產品或元件係由如上述申請專利範圍之上述水泥、灰泥或混凝土組成物或如申請專利範圍第40項之填料製造，其係用於建築或構造行業或離岸下水泥(cementing)或油井下水泥或任何其他行業中。

八、圖式：

(如次頁)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖4。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無